Saarbrücken 1970

G. Scherer

Die Änderung des elektrischen Widerstandes im transversalen Magnetfeld in den Systemen Ag-Au und Ag-Cu

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes
von

Dipl.-Physiker Günter Scherer
Saarbrücken
1970

Tag des Kolloquiums:	9.2.1970
Dekan:	Prof. Dr. H.-D. Dietze
Berichterstatter:	Prof. Dr. H.J. Seemann
	Prof. Dr. U. Gonser

Zum Gedenken an meinen

verstorbenen Vater

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Seemann im Institut für Metall-Physik und Metallkunde der Universität des Saarlandes durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Seemann möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen für die Stellung des interessanten Themas, für wertvolle Anregungen und für seine stets freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. G. Rennollet danke ich für viele wertvolle Diskussionsbeiträge.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, besonders Herrn A.K. Fendler und stellvertretend für die gesamte Werkstatt Herrn H. Loris.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552706_0012

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	
2.1.	Allgemeine Bemerkungen	4
2.2.	Das Einbandmodell	4
2.3.	Das Zweibandmodell mit isotroper Relaxationszeit	5
2.4.	Zweibandmodell mit anisotroper Relaxationszeit	6
2.5.	Kohlerregel	7
3.	Die untersuchten Legierungssysteme	
3.1.	Das System Ag-Au	9
3.2.	Das System Ag-Cu	9
4.	Versuchsdurchführung	
4.1.	Messung der magn. Widerstandsänderung und des Absolutwertes des spez. Widerstandes	10
4.2.	Magnetfeld	13
4.3.	Probenform und Probenhalterung	13
4.4.	Herstellung verschiedener Temperaturen mit hoher Temperaturkonstanz	
4.4.1.	Allgemeine Betrachtungen	14
4.4.2.	Temperaturbereich -55°C bis +85°C	15
4.4.3.	Temperaturen oberhalb +85°C	16
4.4.4.	Stickstoffbad	18
4.5.	Probenmaterial	
4.5.1.	Ag-Au-Proben	19
4.5.2.	Ag-Cu-Proben	20
4.6.	Wärmebehandlung	20
5.	Versuchsergebnisse	
5.1.	Magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom Magnetfeld	22

5.2. Ergebnisse im System Ag-Au 22
5.2.1. Elektrischer Widerstand 22
5.2.2. Konzentrationsabhängigkeit der magn. Widerstandsänderung im Zusammenhang mit Kaltverformung und Temperatur 24
5.3. Ergebnisse im System Ag-Cu
5.3.1. Spez. el. Widerstand 28
5.3.2. Konzentrationsabhängigkeit der magn. Widerstandsänderung im Zusammenhang mit Ausscheidungsvorgängen 30
5.3.3. Ausscheidungsvorgänge bei einigen ausgewählten Legierungen 31

6. Besprechung der Versuchsergebnisse
6.1. Grundlagen für die Unterteilung der Leitungselektronen der Edelmetalle in zwei Bänder
6.1.1. Fermifläche der Edelmetalle und ihrer Legierungen untereinander 34
6.1.2. Das Achtkonusmodell nach Ziman 35
6.1.3. Die effektive Masse der Halselektronen 39
6.1.4. Bestimmung der Besetzungszahlen n_1 und n_2 41
6.2. Berechnung der magn. Widerstandsänderung nach dem Zweibandmodell mit isotroper Relaxationszeit (isotropes Zweibandmodell)
6.2.1. Berechnung des Koeffizienten $\overline{B}$ 42
6.2.2. Bestimmung des Koeffizienten D 45
6.3. Zweibandmodell mit anisotroper Relaxationszeit für die Edelmetalle und ihre Legierungen
6.3.1. Anisotrope Relaxationszeit 46
6.3.2. Berechnung der Anisotropiefaktoren der Relaxationszeit im Elektronenband 48
6.4. Deutung der Meßergebnisse mit Hilfe des anisotropen Zweibandmodells
6.4.1. Abhängigkeit der Konstanten $\overline{B}$ von der Konzentration und der Temperatur 51

6.4.2. Abhängigkeit der Konstanten $\overline{B}$ von der Verformung im Zusammenhang mit Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von $\overline{B}$ 57

6.4.3. Abhängigkeit der Konstanten $\overline{B}$ von der Konzentration, der Temperatur und der Ausscheidung im System Ag-Cu 60

6.5. Berechnung des Verhältnisses m_n^*/m_B^* für die Edelmetalle und das System Ag-Au 61

7. Zusammenfassung 65

8. Literaturverzeichnis 69

9. Grafische Darstellungen 71

1. Einleitung

Das Verhalten der Metallelektronen wird einmal von der Gestalt der Fermifläche, genauer gesagt von der Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl in allen Raumrichtungen und andererseits von der Streuzeit der Elektronen bestimmt. Die Gestalt der Fermifläche und damit zusammenhängend die Geschwindigkeit und die effektive Masse der Elektronen hängen hauptsächlich von der Elektronenkonzentration und der Kristallstruktur ab. Die Streuzeit wird durch Phononen und Fehlstellen im Gitter (Fremdatome, Versetzungen, Leerstellen u.a.) beeinflußt.

Die experimentelle Untersuchung der Fermifläche läßt sich mit dem Anomalen Skineffekt, der Zyklotronresonanz, dem de Haas-van Alphen-Effekt oder der magn. Widerstandsänderung in hohen Feldern und anderen Methoden durchführen [1]. Alle diese Effekte sind auf reine Metalle oder verdünnte Legierungen (maximal 2 At.% Zusatzmetall) und tiefe Temperaturen beschränkt, da große freie Weglängen der Elektronen notwendig sind.

Die Fermifläche der Edelmetalle und vieler anderer Metalle ist mit diesen Methoden sehr genau bestimmt worden. Auf Legierungen können diese Effekte wegen der geringen freien Weglänge nicht angewandt werden. Mit Hilfe des Faradayeffektes gelangen es Mc. Alister, Mc. Groddy und Stern [2] die Fermifläche von Ag-Au-Legierungen zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß auch eine Legierung trotz der nichtperiodischen Anordnung der Atome im Gitter eine wohldefinierte Fermifläche besitzt. Diese Oberfläche ändert sich stetig von Silber zu Gold.

Das Verhalten der galvanomagnetischen Größen Halleffekt und Widerstandsänderung im Magnetfeld wird wie bereits angedeutet von der Form der Fermifläche und der Art des Streuprozesses, den die Elektronen an den Gitterschwingungen und Gitterfehlern erleiden beeinflußt [3]. Für die Diskussion des experimentellen Befundes ist es daher, ebenso wie für die theoretische Behandlung, zweckmäßig zu versuchen, beide Einflüsse zu trennen.

Bei hohen Feldern und tiefen Temperaturen kann der Einfluß der Phononenstreuung gegenüber der Topologie der Fermifläche vernachlässigt werden, so daß man im Hochfeldfall die Auswirkung der Fermifläche auf die galvanomagnetischen Effekte erhält.

Da die Elektronenkonzentration im Legierungssystem Ag-Au unabhängig von der Konzentration ist, und die Fermifläche sich nur wenig ändert, hat man die Möglichkeit, durch Legierungsbildung, d.h. erhöhte Fremdatomstreuung und damit veränderte Streuprozesse, den Einfluß der Streuzeit auf die magn. Widerstandsänderung und den Halleffekt zu studieren. Darüber hinaus bieten sich weitere Möglichkeiten an, die Streuung zu verändern, nämlich durch Kaltverformung der Probe und Veränderung der Meßtemperatur. Die magn. Widerstandsänderung in diesem Legierungssystem liefert somit einen besonders geeigneten Beitrag zum Verständnis des Streumechanismus der Elektronen.

An Hand des sogenannten Achtkonusmodells für die Fermifläche der Edelmetalle zeigte Ziman [4], daß sich auch auf diese das Zweibandmodell der gemischten Leitfähigkeit anwenden läßt. Da man die Fermifläche der Edelmetalle und der Ag-Au-Legierungen kennt, sollte sich quantitativ die magn. Widerstandsänderung nach der isotropen Zweibandformel von Wilson und Sondheimer [5] bzw. nach der anisotropen Formel von Kimura und Shimizu [6] beschreiben lassen.

Mit dem System Ag-Cu besitzt man ein weiteres einfaches Legierungssystem, dessen Fermifläche sich ähnlich der von Ag-Au verhalten sollte. Desweiteren läßt sich wegen der begrenzten Mischbarkeit der Komponenten Ag und Cu untereinander, der Einfluß von Ausscheidungsvorgängen auf die magn. Widerstandsänderung untersuchen.

Nicht zuletzt wurden die beiden Systeme Ag-Au und Ag-Cu deshalb gewählt, um weitere Meßergebnisse der magn. Widerstandsänderung in Legierungssystemen zu erhalten. Bisher wurden lediglich die Systeme Ag-Pd von Ricker und Lück [7],

Cu-Pd von Seemann und Scherer [8], sowie das ternäre System Ag-Au + 10 At. % Mn von Köster und Rothenbacher [9] untersucht. Über die Temperaturabhängigkeit der magn. Widerstandsänderung liegen oberhalb Zimmertemperatur überhaupt noch keine Meßergebnisse vor.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Allgemeine Bemerkungen

Für die Komponenten des Tensors der spez. elektrischen Leitfähigkeit erhält man, als erste Näherung aus der Boltzmanngleichung:

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \cdot \int_{E=\zeta} \frac{\tau(k) \cdot v_i(k) \cdot v_j(k)}{|\nabla_k E|} \, dS \qquad (1)$$

wobei folgende Definitionen gelten:

k	Wellenzahlvektor
$\tau(k)$	Relaxationszeit = mittlere Streuzeit der Elektronen zwischen zwei Stößen
$v(k)$	Geschwindigkeit $\qquad v(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E \qquad (1a)$
dS	Oberflächenelement auf der Fermifläche
ζ	Fermienergie.

Würde man die Energiewerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl kennen, d.h. die Funktion $E(k)$, so könnte man die Geschwindigkeit $v(k)$ und die effektive Masse gemäß

$$m^*_{ij}(k) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \, \partial k_j} \right)^{-1} \qquad (1b)$$

berechnen. Leider ist es noch nicht möglich $E(k)$ sowie $\tau(k)$ für den allgemeinen Fall - d.h. für alle k-Werte - zu bestimmen. Deshalb ist man genötigt einfachere Modelle für die Bewegung der Elektronen im Gitter anzunehmen, die es dann erlauben qualitative und von Fall zu Fall auch quantitative Ergebnisse der Leitfähigkeit und anderer elektronischer Effekte zu gewinnen.

2.2. Das Einbandmodell

Das einfachste Modell ist das der freien Elektronen mit:

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k^2 \qquad (1c)$$

Dieses Modell nennt man das Einbandmodell. Als Fermifläche erhält man eine Kugel. Alle Elektronen auf dieser Kugel besitzen gleiche Geschwindigkeit und gleiche effektive Masse. Nimmt man nun noch $\tau = cte.$ über die Kugel, so ergeben sich für die Leitfähigkeit σ, die Hallkonstante R und die Koeffizienten der magnetischen Widerstandsänderung B und D mit

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \frac{B \cdot H^2}{1 + D \cdot H^2} \quad ; \quad \Delta\varrho = \varrho_H - \varrho \tag{2a}$$

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot \tau \cdot n}{m} \tag{2b}$$

$$R = -\frac{1}{e \cdot n} \tag{2c}$$

$$B = D = 0 \tag{2d}$$

n Zahl der Elektronen pro cm^3

H Magnetfeld

Die magnetische Widerstandsänderung ergibt sich im Einbandmodell zu Null, da das Hallfeld die Elektronen wieder auf dieselben Bahnen wie für H = 0 bringt, d.h. die Weglänge in Richtung des elektrischen Feldes bleibt ungeändert. Das Einbandmodell sollte für Metalle mit einem teilweise besetzten Leitfähigkeitsband am besten gelten. Nach diesem Modell läßt sich unter den Alkalimetallen Natrium gut beschreiben, wogegen schon bei den Edelmetallen Kupfer, Silber und Gold dieses einfache Modell zu erheblichen Abweichungen vom Experiment führt. Die Einbandformel (2c) vermag auch keine Erklärung dafür zu geben, daß die Hallkonstante von manchen Metallen oder Legierungen positiv und sogar Null werden kann [41].

2.3. Zweibandmodell mit isotroper Relaxationszeit

Dieses Modell nimmt an, daß die Ladungsträger in zwei Gruppen unterteilt werden können. Für jede Gruppe - man ordnet ihnen je ein Band zu - gilt wieder $E \sim k^2$ d.h. innerhalb jeden Bandes besitzen alle Teilchen gleiche effektive Masse und gleiche Ge-

schwindigkeit auf der Fermifläche. Zusätzlich nimmt man an, daß die Relaxationszeit in jedem Band konstant ist. Dieses Zweibandmodell liefert nach Sondheimer und Wilson [5]:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = e^2 \left(\frac{\tau_1 \cdot n_1}{m_1} + \frac{\tau_2 \cdot n_2}{m_2} \right) \tag{3a}$$

$$R = - \frac{1}{e} \cdot \left(\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2} \right) \cdot \frac{1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \tag{3b}$$

und für die Koeffizienten der transversalen magn. Widerstandsänderung:

$$B = \frac{1}{e^2} \cdot \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \left(\frac{\sigma_1}{n_1} + \frac{\sigma_2}{n_2} \right)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \tag{3c}$$

$$D = \frac{1}{e^2} \cdot \left(\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)^2 \tag{3d}$$

Die Indices 1 und 2 bezeichnen die verschiedenen Größen im jeweiligen Band. Da sich die magn. Widerstandsänderung für kleine Felder und hohe Temperaturen (außer bei ferromagnetischen Metallen und Halbleitern) immer quadratisch mit dem Felde ändert, gilt $D \cdot H^2 \ll 1$, d.h. der Koeffizient B charakterisiert die magn. Widerstandsänderung.
Für die longitudinale Widerstandsänderung gibt das Zweibandmodell jedoch keine Erklärung.

2.4. Zweibandmodell mit anisotroper Relaxationszeit

Alle Teilchen innerhalb eines Bandes sollen wie im vorhergehenden Modell gleiche Geschwindigkeit und gleiche Masse, aber anisotrope Relaxationszeit besitzen, d.h. die Streuzeit variiert über die Fermifläche. Kimura und Shimizu [6] berechnen daraufhin dann Halleffekt und transversale magn. Widerstands-

änderung zu :

$$R = -\frac{1}{e}\cdot\frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1}A_1 + \frac{\sigma_2^2}{n_2}A_2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2} \tag{4a}$$

$$B = \frac{1}{e^2}\cdot\frac{1}{(\sigma_1+\sigma_2)^2}\cdot\left\{\frac{\sigma_1^4}{n_1^2}\cdot(C_1-A_1)^2 + \sigma_1\cdot\sigma_2\left(C_1\frac{\sigma_1^2}{n_1^2} + 2\cdot A_1\cdot A_2\cdot\frac{\sigma_1}{n_1}\cdot\frac{n_2}{\sigma_2} + C_2\frac{\sigma_2^2}{n_2^2}\right) + \frac{\sigma_2^4}{n_2^2}(C_2-A_2^2)\right\} \tag{4b}$$

mit :

$$A_i = \frac{\langle\tau_i(k)^2\rangle}{\langle\tau_i(k)\rangle^2} \qquad C_i = \frac{\langle\tau_i(k)^3\rangle}{\langle\tau_i(k)\rangle^3} \qquad i = 1,2 \tag{5a,b}$$

und:

$$\langle\cdots\rangle = S^{-1}\int_{E=\zeta}\cdots dS \tag{5c}$$

S gesamte Fermioberfläche

Die Schwierigkeit dieses Modells liegt darin, die Konstanten A_i bzw. C_i zu berechnen, um quantitative Aussagen über Halleffekt und magn. Widerstandsänderung machen zu können. Setzt man $A_i = C_i = 1$, so erhält man aus (4a und 4b) die Formeln (3b und 3c) des isotropen Zweibandmodells.

2.5. Kohlerregel

Kohler [10] stellte die nach ihm benannte Regel auf:

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0} = f\left(\frac{H}{\varrho_0}\right) \tag{6}$$

Diese Regel besagt, daß die relative Widerstandsänderung nur eine Funktion des Quotienten H/ϱ_0 , also unabhängig von der Temperatur ist. Nach Kohler gelten folgende Bedingungen für die Gültigkeit der Regel:

a) Die Verunreinigungen sollen so klein sein, daß die "Zonenstruktur der Elektronenverteilung" durch die Fremdelektronen nicht wesentlich gestört wird.

b) Die Metallelektronen sollen eine mittlere isotrope Streuzeit besitzen, die von der Temperatur, dem Reinheitsgrad und der Elektronenenergie E abhängt.

c) Über die Abhängigkeit der Energie E vom Wellenzahlvektor $\vec{k}$ wird nichts vorausgesetzt.

Abweichungen von der Kohler'schen Regel wird man erhalten, wenn die unter a) und b) angegebenen Bedingungen von Fall zu Fall nicht mehr erfüllt sind. Dies kann durch irgendeinen Einfluß, z.B. Variation der Temperatur, Legierungsbildung, Verformung u.a. geschehen.

3. Die untersuchten Legierungssysteme

3.1. Das System Ag-Au

Abb. 1a) zeigt das dem Buch von Hansen [11] entnommene Zustandsdiagramm der Silber-Gold-Legierungen. Silber bildet mit Gold eine lückenlose Mischkristallreihe mit kfz.Gitter. Der elektrische Widerstand ändert sich gemäß der Nordheimregel [12].

Köster und Mitarbeiter [13] bestimmten den Halleffekt und seine Temperaturabhängigkeit. Die Untersuchungen der Hallkonstante und des el. Widerstandes obiger Autoren sowie der magn. Suszeptibilität [12], wie auch ältere Messungen [11] zeigen keine Unregelmäßigkeiten in Richtung auf Nah- oder Fernordnung hin. Im Gegensatz dazu schließt Grum-Grzhimailo [14] aus seinen Messungen des el. Widerstandes und des Halleffektes auf eine gewisse Ordnung für die Zusammensetzungen $Au_3 Ag$, $Au_2 Ag_3$, und $Au Ag_3$. Keine Überstruktur konnten dagegen von Guinier und Griffoul [15] bei diesen Zusammensetzungen gefunden werden. Jedoch stellten sie Anzeichen für eine teilweise Ordnung der Atome in einer Legierung mit 50At.% fest.

3.2. Das System Ag-Cu

Das Zustandsdiagramm nach Hansen [11] (Abb. 1b) zeigt eine große Mischungslücke. Auf der Silberseite des Systems werden maximal 14,1 At.% Kupfer bei ca. 779°C gelöst, auf der Kupferseite gehen nur ungefähr 4,9 At.% Silber in Lösung. Bei Zimmertemperatur beträgt dagegen die Löslichkeit nur ca. 0,3 At.% Cu in Silber bzw. weniger als 0,1 At.% Ag in Kupfer. Die Mischungslücke innerhalb dieses Systems überrascht, denn nach dem chemischen Verhalten und den Atomvolumina bzw. den Gitterkonstanten der beiden Partner Ag und Cu sollten beide eine lückenlose Mischkristallreihe bilden ähnlich den Systemen Ag-Au und Au-Cu. Heumann [16] erklärt dieses Verhalten durch die - im Verhältnis zur gesamten Bildungswärme - sehr hohe Verzerrungsenergie im System Ag-Cu. Die Berechnungen von Heumann ergeben zwar für Ag-Cu und Au-Cu eine etwa gleich hohe Verzerrungsenergie, jedoch ist diese im ersteren Fall

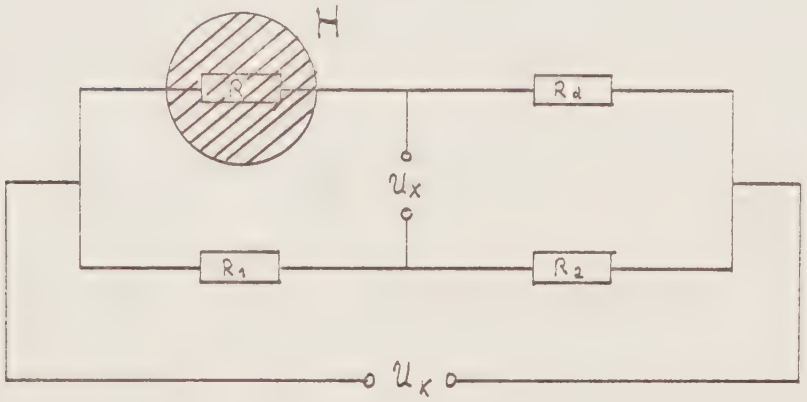
ungefähr gleich, bei Au-Cu jedoch nur der Hälfte der gesamten Bildungsenergie. Die Gleichgewichtslinien der Löslichkeit für Cu in Silber bzw. Ag in Kupfer wurden durch verschiedene Methoden - metallografische, Untersuchungen, Röntgenanalyse, Härtemessungen, sowie Messungen des el. Widerstandes [17) 18)] - bestimmt. Der el. Widerstand verhält sich innerhalb der α-Mischkristallgebiete gemäß der Nordheimregel, innerhalb der Mischungslücke gemäß der einfachen Mischungsregel. Durch Glühen und Abschrecken von Temperaturen oberhalb der Löslichkeitslinie kann man übersättigte Mischkristalle erhalten, die auch bei Zimmertemperatur stabil sind. Anlassen der Probe bei Temperaturen oberhalb + 150°C führt dann zu Ausscheidungen, d.h. zur Einstellung des Gleichgewichtes, das dieser Anlaßtemperatur entspricht. Für Legierungen von Silber mit 3-20 At.% Kupfer nehmen Fraenkel und Schaller [17)] auf Grund von Widerstands- und Härtemessungen folgende Ausscheidungskinetik an: unterhalb 100°C tritt keine Entmischung auf, bei 300°C geht die Ausscheidung schnell vor sich, ohne daß bereits eine Agglomerierung der ausgeschiedenen Teilchen erfolgt; ab etwa 400°C findet eine Agglomerierung statt, die Härtesteigerung, die beim Anlassen bei 300°C beobachtet wurde, geht dadurch wieder zurück.

4. Versuchsdurchführung

4.1. Messung der magn. Widerstandsänderung und des Absolutwertes des spez. Widerstandes

Die zu messenden Widerstandsänderungen $\Delta R/R$ mit $\Delta R = R_H - R_o$ ($R_o \approx R$) in den beiden von uns untersuchten Systemen betragen zwischen 10^{-1}% im Stickstoffbad und 10^{-3}% bei Zimmertemperatur. Diese geringen Änderungen wurden mit der schon früher [8)] beschriebenen Methode bestimmt. Man mißt die Differenz der Widerstände mit und ohne Magnetfeld. Dazu wurde eine Wheatstone'sche Brückenschaltung benutzt, da diese Anordnung die größte Empfindlichkeit aller Brückenschaltungen besitzt. Sie erlaubt es einmal, den Absolutwert von Widerständen mit

$R > 0{,}5\,\Omega$ genauer als mit 0,2 % Fehler zu bestimmen und andererseits die relativen Widerstandsänderungen noch mit genügender Genauigkeit zu ermitteln. Die Versuchsanordnung ist aus nachstehender Zeichnung ersichtlich.



R ist der zu untersuchende Widerstand ohne Magnetfeld, R_d ist eine Dekade höchster Genauigkeit (10 x 10Ω , 10 x 1Ω , 10 x 0,1Ω , 10 x 0,01Ω , Tettex Ag. Zürich). Mit dieser Dekade kann die Brücke je nach Absolutwert von R bis auf 0,5% abgeglichen werden. R_1 und R_2 sind induktions- und thermokraftfreie Festwiderstände (10Ω). Die Widerstände R_d, R_1 und R_2 befinden sich außerhalb des Magnetfeldes. Die Verbindungsleitungen zwischen den Widerständen bestanden aus dickem Kupferdraht; mit einer Thomson-Brücke wurde der Widerstand der Zuleitungen sowohl bei Zimmertemperatur und im Stickstoffbad bestimmt. Der Widerstand der Zuleitungen war kleiner als 0,003Ω . Diese geringe Korrektur wurde im Absolutwert von R berücksichtigt. Besonderer Wert mußte auf eine sorgfältige Ausführung der Lötstellen und Klemmkontakte gelegt werden.

Die Spannung U_K wurde aus vier parallel geschalteten Nickel-Kadmium-Akkus entnommen. Gemessen wurde U_K über einen Spannungsteiler mit einem Millivoltmeter (Güteklasse 0,5 % , Hartmann und Braun). Über eine Stunde hinaus änderte sich die Spannung U_K innerhalb der Ablesegenauigkeit am Instrument nicht. U_K wurde so einreguliert, daß der Strom durch die Probe keine störende Erwärmung hervorruft. Bei einem Abgleich auf

ca. 0,2 % erhält man je nach Höhe von U_K eine Spannung U_x zwischen beiden Zweigen der Brücke von 10^{-6} bis 10^{-5} Volt. Diese wurden mit einem Keithly-Nanovoltmeter (Ablesegenauigkeit 2 %, Innenwiderstand $R_i > 300$ k Ω) gemessen.

Die Wheatstone-Brücke wurde benutzt mit $R_1 = R_2$ und $R = R_d$ damit man maximale Empfindlichkeit für $\Delta R/R$ erhält. Es ergibt sich:

$$\frac{\Delta R}{R} = 4 \frac{\Delta U_x}{U_K} \qquad (7)$$

mit $\Delta U_x = U_{xH} - U_{xo}$, U_{xo} Spannung ohne Feld, U_{xH} Spannung mit Feld. Diese Differenzenmethode gestattet es, außerordentlich kleine Änderungen $\Delta R/R$ eines Widerstandes zu messen, wobei die erreichbare unterste Grenze durch die Konstanz des Widerstandes R gegeben ist. Es versteht sich somit, daß auf die Temperaturkonstanz der Probe besonderer Wert gelegt werden mußte (siehe 4.4). Bei dieser Methode fallen Störeffekte weg, die zeitlich konstant sind, wie z.B. Thermospannungen. Eine eventuelle Änderung der Thermokraft im Magnetfeld könnte man bei $U_K = 0$ bestimmen. Dies wurde für jede Probe durchgeführt, es ergab sich jedoch bei den von uns erreichten Feldern noch keine Änderung der Thermokraft im Magnetfeld.

Beim Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes entstanden Spannungsstöße von etwa 10^{-3} Volt, die nach ca. 1 Minute auf Werte unterhalb 10^{-7} Volt abgeklungen waren. Die Spannungen U_{xo} und U_{xH} wurden mit einem Kompensationsschreiber (Siemens) aufgezeichnet, so daß man das Abklingen der Induktionsspannungen verfolgen konnte und darüber hinaus eine höhere Genauigkeit in der Differenz ΔU_x erhielt, als bei direktem Ablesen am Nanovoltmeter.

Die Absolutwerte aller Proben mit $R < 0{,}5\ \Omega$ sowie der Temperaturverlauf des spez. Widerstandes im System Ag-Au wurden mit einer Thomsonbrücke (Hartmann und Braun) gemessen. Als Nullinstrument wurde obiges Nanovoltmeter benutzt. Für den spez. Widerstand ergab sich ein Fehler von $\pm$ 0,2 %, der hauptsächlich von der Bestimmung der Probenlänge herrührt.

4.2. Magnetfeld

Zur Erzeugung des Magnetfeldes stand ein wassergekühlter, mit Gleichstrom betriebener Elektromagnet mit zugehörigem Netzgerät (Bruker Physik) zur Verfügung. Durch Regelung der Stromstärke und des Polschuhabstandes konnte die Stärke des Feldes variiert werden. Das Feld wurde mit einem Gaußmeter (Bell Columbus USA) sowie einem Kernresonanz-Magnetfeldmesser (AEG) ausgemessen. Die Meßgenauigkeit lag bei etwa 1 %. Das Magnetfeld erwies sich im Bereich der Probe als genügend homogen und zeitlich konstant. Bei einer Luftspaltbreite von 18 mm und einem Polschuhendflächendurchmesser von 10 cm betrug die maximal erreichbare Feldstärke 22,5 kG.

4.3. Probenform und Probenhalterung (Abb. 2 und 4)

Die Proben lagen als dünne Drähte von 0,2 mm Ø vor. Die Drähte wurden auf eine Quarzglasplatte (75 x 25 x 2 mm) aufgewickelt. Damit sich die Drähte wegen der auftretenden Lorentzkräfte nicht verschieben oder gar berühren - was zu enormen Verfälschungen der Messungen führen kann - wurde die Probe bei den Messungen für $T < 40^{\circ}C$ ganz mit Wachs überzogen; dieser Wachsüberzug konnte mit warmem Xylol wieder entfernt werden. Die Quarzglasplatten wurden zwischen 2 schmale Pertinaxleisten geklemmt und dadurch gehaltert, die Enden der Probe wurden an die Zuführungsdrähte angelötet. Bei Temperaturen oberhalb $40^{\circ}C$ (Schmelzpunkt des Wachses $\approx 50^{\circ}C$) wurde die Glasplatte zwischen zwei Messingbleche eingeklemmt. Um möglichst geringe Wirbelströme in den Blechen beim An- und Ausschalten des Magnetfeldes zu erhalten, wurde Messing gewählt. Zwischen den Klemmblechen und dem Quarzglasträger lag eine dünne Glimmerplatte zur Isolation der Drähte gegen die Bleche und eine Glasfaser, damit die Drähte besser gegen die Platte gepreßt werden.

4.4. Herstellung verschiedener Temperaturen mit hoher Temperaturkonstanz.

4.4.1. Allgemeine Betrachtungen

Das größte Problem bei der Messung der magn. Widerstandsänderung in Legierungen besteht darin, eine genügend hohe Temperaturkonstanz der Proben zu erreichen, denn die durch Temperaturschwankungen bedingte Änderung des el. Widerstandes kann ein Vielfaches der zu messenden magn. Widerstandsänderung betragen. Dies soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden. Bei einem Felde von 20 kG wurde bei Zimmertemperatur im System Ag-Au eine kleinste relative Änderung $\Delta R/R \approx 10^{-5}$ gemessen (Legierung mit 50 At.%Ag). Der Temperaturkoeffizient des el. Widerstandes dieser Legierung beträgt bei Zimmertemperatur $(\Delta R/R)_T \approx 7 \cdot 10^{-4}$ 1/°C, d.h. um die magn. Widerstandsänderung mit etwa 7 % Genauigkeit zu messen, benötigt man eine Temperaturkonstanz der Probe von $\Delta T \approx \pm$ 0,001°C. Bei höheren Temperaturen wird die Anforderung an die Temperaturkonstanz noch größer, da einerseits der Temperaturkoeffizient von Legierungen mit der Temperatur anwächst, andererseits die magn. Widerstandsänderung abnimmt.

Die zu fordernde hohe Temperaturkonstanz wurde mit einem Ultra-Thermostat NBS (Haake) für $-50°C < T < +80°C$ erreicht und zum Teil noch übertroffen. Dazu mußten einige Veränderungen am Thermostaten vorgenommen werden, da die Regelgenauigkeit nach Angabe des Herstellers bestenfalls $\pm$ 0,01°C beträgt. Als Temperaturfühler diente ein Platinwiderstand (Thermosistor TP mit Fühler G, Haake). Die Heizleistung des Thermostaten wurde mit einem Schiebewiderstand stufenlos von 0 bis 1000 Watt reguliert. Dadurch kann man die Schaltzeiten, d.h. die Heizperioden besser der Kühlung anpassen; dies ist besonders wichtig für Temperaturen $20°C < T < 55°C$. Zwischen das eigentliche Thermostatisierungsgefäß, in dem sich die Probe in einem Oelbad befindet und den Hauptthermostaten wurde ein Zwischengefäß geschaltet (Siehe Abb. 3). Dies war aus folgendem Grund notwendig: ohne dieses Gefäß greifen die Regel-

schwankungen des Thermostaten schnell auf das Probengefäß und die Probe über. Die Nullpunktsspannung U_{xo} schwankt - mit einer kleinen Verzögerung gegen die Schaltzeiten am Thermostaten - um eine mittlere Spannung. Die Spannungsschwankungen entsprechen dabei einer Temperaturänderung der Probe, die jedoch schon wesentlich besser ist als die Regelgenauigkeit im Thermostaten. Die Temperaturschwankungen werden nämlich durch die Leitungen sowie das Temperiergefäß schon gedämpft. Eine noch stärkere Dämpfung dieser sogenannten "Kurzzeitschwankungen" erhält man durch das Zwischengefäß. Der Inhalt des Zwischengefäßes muß so groß sein, daß in ihm eine Durchmischung der mit verschiedenen Temperaturen einströmenden Flüssigkeitsmengen erfolgen kann. Das benutzte Gefäß hatte ein Volumen von ca. 2 l bei einer Durchflußmenge von ca. 10 l pro Minute. Das Ölbad, in dem sich die Probe befand bewirkte eine zusätzliche geringe Dämpfung der periodischen Schwankungen.

Die Gleichgewichtstemperatur im Probengefäß wird erst nach einiger Zeit erreicht. Im Raumtemperaturbereich erhält man dieses Gleichgewicht schon nach ca. 15 Minuten, bei höheren oder tieferen Temperaturen kann dieses Gleichgewicht unter Umständen erst nach 2 h eintreten.

4.4.2. Temperaturbereich -55°C bis +85°C

Im Bereich $-55°C < T < +15°C$ wurde ein Kühler nach Abb. 3 an den Thermostaten geschaltet. Die Thermostatenflüssigkeit (Alkohol) durchfließt gleichzeitig eine Kühlschlange im Kühler. Dieser Kühler wird normalerweise mit Trockeneis betrieben, wir kühlten jedoch die Flüssigkeit im Kühler (Ebenfalls Alkohol) mit flüssigem Stickstoff, der durch ein Dosierventil in ein Gefäß, das von der Kühlerflüssigkeit umgeben war, einfloß. Je nach Stickstoffmenge, konnte man die Temperatur der Flüssigkeit im Kühler variieren und bis auf $\pm$ 1°C konstant halten.

Im Temperaturbereich $+20°C < T < 85°C$ wurde als Thermostatenflüssigkeit destilliertes Wasser benutzt. Als

Kühlflüssigkeit bis 55°C diente Wasser, das in einem kleinen Thermostaten vorthermostatisiert wurde (siehe Abb.3). Eine Änderung der Temperatur und der Durchflußmenge der Kühlung wirkt sich nämlich stark auf die Temperaturkonstanz des Hauptthermostaten aus. Bei Temperaturen oberhalb +55°C genügt schon die Wärmeausstrahlung des Thermostaten, der Leitungen und der Gefäße zur Kühlung.

Als Temperiergefäß im Bereich -60°C bis 85°C diente ein rechteckiges, doppelwandiges Gefäß aus Messingblech (die Breite des äußeren Gefäßes betrug mit Isolation gegen die Polschuhe nur 18 mm). Für den Zufluß waren zwei Stutzen notwendig, damit der Raum zwischen Innen- und Außengefäß gleichmässig durchströmt wird; dadurch werden eventuelle Temperaturgradienten innerhalb der Probe weitgehend vermieden.

4.4.3. Temperaturen oberhalb +85°C

Die größten Schwierigkeiten zur Bestimmung der magn. Widerstandsänderung ergaben sich bei Temperaturen oberhalb +85°C, da einerseits - wie schon oben ausgeführt - die Anforderungen an die Temperaturkonstanz höher sind und andererseits diese schwieriger zu erreichen ist. Als Thermostatenflüssigkeit benutzten wir Öl (BP HM 65) mit einem Flammpunkt von 218°C.

Da Öl wesentlich zäher ist als Wasser oder Alkohol, verringert sich die Durchflußmenge wegen der begrenzten Pumpenleistung des Thermostaten erheblich. Außerdem ist die spezifische Wärme von Öl bedeutend geringer als die von Wasser. Aus diesen Gründen wird die Kopplung des Probengefäßes an den Thermostaten schlechter, d.h. man erhält ein konstantes Temperaturgefälle vom Thermostaten zum Gefäß von einigen °C. Damit der Strömungswiderstand des Probengefäßes möglichst gering wird, wurde für diesen Temperaturbereich ein Gefäß nach Abb. 4 benutzt. Das Volumen des Zwischenraumes im Probengefäß ist bedeutend größer, so daß dieses Gefäß ebenfalls zur Dämpfung dient. Außerdem kühlt das Gefäß wegen der grös-

seren Ölmenge nicht so schnell ab, so daß die Isolation des Gefäßes einfacher wird. Damit der Ölstrom nicht nur durch die breiteren Enden des Zwischenraumes fließt, wurden in die Mitte der breiteren Enden in Höhe der Polschuhaussparungen Bleche eingelötet, die die Strömung an den Breitseiten des Innengefäßes vorbeileiten. Damit wird die Probe gleichmäßig temperiert.

Bei hohen Temperaturen spielt die Wärmeabstrahlung der Leitungen und Gefäße eine große Rolle. Deshalb mußten alle Zuleitungen (in diesem Temperaturbereich Metallschläuche) gut isoliert werden. Das Temperiergefäß wurde gegen die Polschuhe mit einer 2 mm dicken Schicht aus Graphitwatte isoliert, da der Wärmeübergang zu den Polschuhen sonst zu groß wurde. Eine dickere Watteschicht hätte zwar eine noch bessere Isolation gebracht, aber mit größerem Polschuhabstand verringert sich das Feld und da $\Delta R/R \sim H^2$, geht der erreichte Vorteil wieder verloren, Aus dem gleichen Grund bleibt der Abstand zwischen Innen- und Außengefäß beschränkt, obwohl ein großer Abstand einen geringeren Strömungswiderstand des Gefäßes bedeutet.

Etwa 1 Minute nach Einschalten des Magnetfeldes zeigte sich bei Temperaturen oberhalb 100°C bei allen gemessenen Proben eine Widerstandsabnahme, die nach ca. 3 Minuten einen festen Wert annahm, beim Ausschalten war der beobachtete Effekt rückläufig. Diese Widerstandsabnahme bzw. Zunahme betrug ein Vielfaches der zu messenden magn. Widerstandsänderung und konnte mit keinem galvanomagnetischen Effekt (eventuelle Thermokraftänderung im Magnetfeld, Effekte, die mit Wärmegradienten zusammenhängen wie z.B. Righi-Leduc-Effekt, Nernst-Effekt u.a.).erklärt werden.

Die beobachtete Änderung des Widerstandes entsprach einer Temperaturverschiebung von ungefähr $\pm$ 0,05°C, die im Probengefäß jedoch nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Mit einem Quecksilberthermometer ergab sich keine Temperaturschwankung, ein genaueres Platinwiderstandsthermometer kann im Magnetfeld nur nach Eichung benutzt werden, da

der Platinwiderstand selbst schon eine unbekannte magn. Widerstandsänderung zeigt. Das Einschalten des Magnetfeldes hätte hiernach a) eine Temperaturänderung am Thermostaten selbst oder b) einen erhöhten Strömungswiderstand des Temperiergefäßes und damit eine geringere Durchflußmenge zur Folge gehabt. Da die Regelelektronik des Thermostaten sich weit außerhalb des Magneten befand, konnte nur der letztgenannte Punkt zutreffen. Durch Einschalten eines Magnetfeldes können sich möglicherweise die Strömungsverhältnisse zwischen Innen- und Außengefäß verändern (analog dem magnetohydrodynamischen Effekt bei elektrisch leitenden Flüssigkeiten) und dies kann zu der geringen Erhöhung des Strömungswiderstandes durch ein Magnetfeld führen. Um diese Störung zu beheben wurde ein Druckminderer am Abflußstutzen des Probengefäßes als weiterer Strömungswiderstand eingebaut. Durch Veränderung der Durchflußöffnung an diesem Ventil konnte erreicht werden, daß fast der gesamte Druckabfall dort erfolgt; analog zum elektrischen Strom: es werden ein sehr großer und ein kleiner Widerstand in Serie gelegt. Bei konstanter el. Spannung (konstante Pumpenleistung) bleibt der Strom (Durchflußmenge) bei Änderung des kleinen Widerstandes (Probengefäß) konstant. Durch dieses Verfahren konnte die oben genannte Störung beseitigt und zugleich bewiesen werden, daß sich beim Durchfließen von nichtleitendem Öl zwischen zwei parallelen Platten im Magnetfeld die Strömungsverhältnisse ändern.

4.4.4. Stickstoffbad

Die Messungen bei -196°C wurden im Stickstoffbad ausgeführt. Dabei war folgendes zu beachten: der flüssige Stickstoff muß hochrein sein (Reinheit besser als 99,0 %), er darf keinen höheren Sauerstoffanteil als 1 % besitzen. Da flüssiger Sauerstoff stark paramagnetisch ist, findet im Magnetfeld eine Entmischung der beiden Komponenten Sauerstoff und Stickstoff statt. Eine Konzentrationsänderung des Gemisches führt zu einer Siedepunktsänderung, die beträchtliche Ausmaße annehmen

kann (bei flüssiger Luft bis 5°C). Die Reinheit des benutzten Stickstoffes wurde laufend mit einem Aerometer (Philips) überwacht. Bei frischem Stickstoff war obige Bedingung immer erfüllt, nicht jedoch bei Stickstoff, der einige Tage alt war, oder wenn sich durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit kleinere Eiskristalle abgesetzt hatten. Um eine solche Kondensation zu verhindern, wurde die Probe sowie das Dewargefäß, in dem sich die Probe befand, vor dem Einfüllen des zur Messung benutzten Stickstoffes vorgekühlt. Wurde dies unterlassen, so ergab sich von Fall zu Fall eine Verschlechterung der Meßgenauigkeit.

4.5. Probenmaterial

4.5.1. Ag-Au-Proben

Die untersuchten Silber-Gold-Legierungen hatten folgende Goldgehalte (Rest Silber) in At.%:
5, 10, 18, 30, 40, 49, 60, 70, 80, 90, 95.
Außerdem wurden die reinen Metalle Silber und Gold in die Untersuchung einbezogen. Diese lagen ebenso wie die Legierungen in zwei verschiedenen Kaltverformungsgraden vor.

Nach Mitteilung der Degussa wurden zur Herstellung der Legierungen Feingold und Feinsilber unter Argon in Al_2O_3-Tiegeln induktiv erschmolzen und in eine Cu-Kokille von 7 mm Ø vergossen. Die Gußbolzen wurden dann kalt an 0,65 mm Ø gewalzt und gezogen und anschließend 0,5 h/500°C/Hochvakuum zwischengeglüht. Danach wurden die Drähte an 0,2mm Ø kalt gezogen, wodurch sich ein Verformungsgrad von 90,5 % ergab.

Ein Teil des Probenmaterials wurde nach dem Ziehen auf 0,25 mm Ø 0,5 h/500°C/Hochvakuum zwischengeglüht und dann an 0,2 mm Ø kalt gezogen. Der Verformungsgrad dieser Proben beträgt 36 %. Als Verformungsgrad ist definiert:

$$\% \text{ Verformung} = \left[(f_o - f)/f_o\right] \cdot 100$$

f_o Ausgangsquerschnitt, f Endquerschnitt.

4.5.2. Ag-Cu-Proben

Die Legierungen dieses Systems wurden aus den Komponenten (Reinheit 99,99 %) unter Argon in Al_2O_3-Tiegeln induktiv erschmolzen und in eine Cu-Kokille von 7 mm Ø vergossen. Zur Homogenisierung wurden alle Proben 4 h/600°C/CO geglüht. Anschließend wurden sie an 0,2 mm Ø kaltgewaltzt und ohne Zwischenglühung gezogen. Der Verformungsgrad beträgt ca. 99,9 %.

Untersucht wurden Proben mit folgenden Zusammensetzungen: Gehalt an Silber (Rest Cu) in At.%:
99,5; 98; 96; 94; 92; 90; 88; 86; 80; 75.
Gehalt an Kupfer (Rest Ag) in At.%:
99,8; 99,6; 99; 98; 97; 96; 95; 90; 85.

Sämtliche Proben wurden von der Zweigniederlassung der Firma Degussa in Hanau zur Verfügung gestellt. Hierfür sprechen wir der Firma, insbesondere den Herren Dr. Clasing, Dr. Loebich und Dr. Zwingmann unseren besonderen Dank aus.

4.6. Wärmebehandlung

Die Ag-Au-Proben wurden in einem widerstandsbeheizten Glühofen unter Hochvakuum (besser als 10^{-5} torr) 3,5 h bei 550°C geglüht und im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Temperaturgleichheit über die gesamte Probenlänge war gewährleistet.

Die Ag-Cu-Proben mußten von Temperaturen oberhalb + 200°C abgeschreckt werden, um Ausscheidungsvorgänge zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde ein senkrechtstehender Ofen gebaut (Abb.5). Die Proben wurden an dünnen Drähten im Rohr aufgehängt. Geglüht wurde unter Vakuum (besser als 10^{-4} torr). Zum Abschrecken wurde das gesamte Rohr mit Reinstargon gefüllt und nach Öffnen des unteren Rohrverschlusses wurde die Befestigung der Probe von Außen durch einen starken elektrischen Stromstoß durchgeschmolzen. Die Probe fiel dann unter

Luftabschluß in Wasser von Raumtemperatur. Dieses Verfahren verhinderte weitgehend eine Oxydation der Proben beim Abschrecken. Eine Verbesserung kann man noch erzielen, in dem man ausgekochtes Wasser zum Abschrecken nimmt, da hierdurch der Gehalt an gelöstem Sauerstoff um den Faktor 10 gegenüber normalem Leitungswasser heruntergedrückt werden kann.

5. Versuchsergebnisse

5.1. Magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom Magnetfeld

An den reinen Metallen Silber und Gold sowie an einigen Silber-Gold- bzw. Silber-Kupfer-Legierungen wurde die magn. Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bestimmt. Es zeigte sich, daß der Effekt in den von uns erreichten Feldern (bis 22,5 kG) bei allen Temperaturen quadratisch vom Felde abhängt.

In Abb. 6 sind Ergebnisse für einige ausgewählte Legierungen wiedergegeben, dazu für die reinen Komponenten Silber und Gold. Dargestellt ist der Verlauf der magn. Widerstandsänderung $\Delta R/R = \Delta\varrho/\varrho$ als Funktion von H/ϱ. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Kurven in der logarithmischen Darstellung linear ist, gemäß der Kohlerregel bezogen auf die jeweilige Meßtemperatur. Die Steigung beträgt einheitlich zwei, d.h. quadratische Abhängigkeit der magn. Widerstandsänderung vom Magnetfeld.

Mit $\Delta\varrho/\varrho = B \cdot H^2$ bzw. $\Delta\varrho/\varrho = \overline{B}\,(H/\varrho)^2$ sind die Koeffizienten B und $\overline{B}$ (bei konstantem Widerstand ϱ) somit ein Maß für die magn. Widerstandsänderung einer Probe. Der Koeffizient B gibt die reine Feldabhängigkeit der relativen Widerstandsänderung an, $\overline{B}$ berücksichtigt auch den spez. Widerstand. Die Konstante B wurde ebenso wie ϱ gemessen, $\overline{B}$ daraus errechnet.

5.2. Ergebnisse im System Ag-Au

5.2.1. Elektrischer Widerstand

In Abb. 7 sind die Ergebnisse für den spez. el. Widerstand des Systems Ag-Au bei Zimmertemperatur und im Stickstoffbad dargestellt. Gemessen wurden die Proben mit 90 und 36 % Kaltverformung und im rekristallisierten Zustand (3,5 h/550°C). Eine 90%-ige Kaltverformung ergibt bei den Legierungen im

mittleren Konzentrationsbereich eine maximale Widerstandserniedrigung im Stickstoffbad von ungefähr 1%. Die Zimmertemperaturwerte sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Auer, Riedel und Seemann [12], für die Temperatur des flüssigen Stickstoffs liegen keine Vergleichswerte vor. Der maximale Widerstandswert von $10{,}9 \cdot 10^{-6}$ Ω cm bei RT für eine Legierung mit 50 At.% Silber liegt niedrig im Vergleich zu anderen Legierungssystemen. Der Widerstandsanstieg pro At.% an gelöstem Zusatz beträgt für Gold in Silber gelöst $0{,}34 \cdot 10^{-6}$ Ω cm und für Silber in Gold $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ Ω cm. Wie die Kurve für Stickstofftemperatur schon andeutet, verhält sich der Zusatzwiderstand gemäß der Nordheimregel:

$$\varrho = K \cdot c(1 - c)$$

c Konzentration, K Konstante.

Tabelle 1 zeigt gesondert den spez. el. Widerstand der reinen Metalle Silber und Gold bei Raumtemperatur und im Stickstoffbad.

Tabelle 1 Spez. el. Widerstand ϱ in 10^{-6} Ω cm

		90 %	36 %	geglüht
Ag	RT	1,651	1,634	1,600
	ST	0,3205	0,2927	0,2843
Au	RT	2,290	2,275	2,270
	ST	0,4950	0,4775	0,460

Der spez. el. Widerstand im Stickstoffbad wird danach durch 90 % Kaltverformung bei Silber um ca. 15 % und bei Gold um ca. 7 % erhöht.

Der Temperaturverlauf einiger Legierungen (95; 90; 70; 60; 49; 40; 18; 10; At.% Au) sowie der reinen Komponenten Silber und Gold im Temperaturbereich $-60^{\circ}C < T < +150^{\circ}C$ ist in den Bildern 8,9 und 10 dargestellt. Durchweg wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit gefunden.

5.2.2. Konzentrationsabhängigkeit der magn. Widerstandsänderung im Zusammenhang mit Kaltverformung und Temperatur

Abb. 11 stellte den Verlauf des Koeffizienten B in Abhängigkeit von der Konzentration bei unterschiedlicher Kaltverformung und Temperatur dar. Der Koeffizient B fällt steil von dem Randmaximum bei reinem Silber ab, durchläuft einen Bereich, in dem er etwa konstant bleibt und steigt dann steil auf den Wert für reines Gold an. Je höher die Temperatur, um so breiter wird der Bereich, in dem B unabhängig von der Konzentration ist; bei T = +84°C reicht er etwa von 25 bis 65 At.% Gold. Die Variation von B mit der Konzentration umfaßt bei Stickstofftemperatur zwei Zehnerpotenzen, bei T = 84°C entspricht sie etwa dem Faktor 8 (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 Koeffizient B in 10^{-14} G^{-2}

	T = -196°C	T = -53°C	T = +84°C
Ag	1160	69,6	26,0
5 Au	83,6	-	12,0
10 Au	37,0	14,0	7,9
50 Au	12,3	6,0	3,4
90 Au	57,5	18,4	9,6
100 Au	940	73,8	25,9

Die Tabelle 2 enthält weitere Ergebnisse an den bei 550°C rekristallisierten Proben, die überwiegend in Abb. 11 wegen des Maßstabes nicht eingezeichnet werden konnten.

Wie der Vergleich der beiden oberen Kurven in Abb. 11 ergibt, erniedrigt eine Kaltverformung von 90 % den Koeffizienten B im Stickstoffbad so erheblich, daß die Werte für die verformte Probe nur wenig höher als die Werte für das geglühte Material bei T = -53°C liegen. Schließlich geht aus Abb. 11 wie aus Tabelle 2 noch hervor, daß die Konstante B für alle hier dargestellten Konzentrationen durch Tempera-

turerniedrigung stark erhöht wird und zwar am stärksten für die reinen Komponenten sowie die Legierungen in der Nachbarschaft derselben.

Der Temperaturverlauf der Größe B im Bereich $-55^{\circ}C < T < +150^{\circ}C$ für Legierungen mit 60 und 90 At.% Gold ist in Bild 12 dargestellt. Die B-Werte nehmen mit zunehmender Temperatur ab, wobei der Einfluß der Kaltverformung immer mehr zurückgeht und schließlich oberhalb $+80^{\circ}C$ verschwindet.

Der Verlauf des Koeffizienten $\overline{B}$ als Funktion der Konzentration ist in Abb. 13 dargestellt. Gemessen wurde im Stickstoffbad und bei Raumtemperatur, sowie im kaltverformten (36 und 90 %) und im rekristallisierten Zustand. Alle 6 Kurven zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten wie die Hallkonstante und der spez. el. Widerstand in lückenlosen Mischkristallreihen. Für die Konzentrationsabhängigkeit ergibt sich in etwa $\overline{B} \sim c(1-c)$.

Für die Systeme Ag-Pd wurden von Ricker und Lück [7], sowie für Cu-Pd von Seemann u. Scherer [8] ähnliche Kurven für $\overline{B}$ erhalten, jedoch ist $\overline{B}$ in diesen beiden Systemen bedeutend höher als bei Ag-Au (siehe Abb. 35). Das Maximum der Kurven in Abb. 13 liegt bei etwa 60 At.% Au, also gegenüber der Widerstandskurve (Abb.7) zur Goldseite hin verschoben. Die $\overline{B}$-Werte liegen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes außer für die reinen Metalle Silber und Gold wesentlich über den Raumtemperaturwerten; Kaltverformung erniedrigt den Koeffizienten $\overline{B}$.
Die Werte von $\overline{B}$ für die reinen Komponenten Ag und Au zeigt gesondert Tabelle 3.

Tabelle 3 Koeffizient $\overline{B}$ in $10^{-24}\ \Omega^2 cm^2\ G^{-2}$

		90 %	36 %	rekristallisiert
Ag	RT	0,927	0,92	0,94
	ST	1,06	0,925	0,94
Au	RT	1,85	1,88	1,99
	ST	1,55	1,67	1,92

Aus Tabelle 3 erkennt man, daß Kaltverformung und Temperatur $\overline{B}$ im Falle des Silbers um maximal 10 % beeinflussen. Bei Gold ist der Einfluß beider Faktoren größer, mit dem auffälligen Unterschied, daß hier der Koeffizient $\overline{B}$ bei Zimmertemperatur höher als im Stickstoffbad ist.

Jongenburger [32] untersuchte die magn. Widerstandsänderung an Gold und Silber im kaltverformten und erholten Zustand bei T = 20°K bzw. T = 14°K mit dem Ergebnis, daß Verformung die magn. Widerstandsänderung $\overline{B}$ bei Gold erniedrigt und sie bei Silber erhöht. Der Unterschied zwischen Silber und Gold tritt bei tiefen Temperaturen noch stärker in Erscheinung als bei unseren Messungen im Stickstoffbad.

Um den Einfluß einer Kaltverformung bei verschiedenen Temperaturen näher zu bestimmen, wurden die Quotienten $\overline{B}_{geglüht}/\overline{B}_{verformt}$ bei 90 und 36 % Kaltverformung für Raumtemperatur und Stickstofftemperatur gebildet. Die Werte für $\overline{B}$ sind in einzelnen Kurven der Abb. 13 entnommen. Aus Abb. 14 erkennt man:

a) Kaltverformung erniedrigt die Größe $\overline{B}$ im System Ag-Au bei beiden Temperaturen und für alle Konzentrationen (Ausnahme: Silber im Stickstoffbad).
b) Je höher der Kaltverformungsgrad, um so stärker wird die magn. Widerstandsänderung beeinflußt (Vergleich der Kurven o mit • und × mit ~ in Abb. 14).
c) Der Einfluß einer Kaltverformung im Stickstoffbad ist wesentlich größer als bei Raumtemperatur (Vergleich der Kurven o mit × und • mit ~) und zwar derart, daß die Kurve für 90 % Kaltverformung etwa um den Faktor 1,5 bei T = -196°C höher liegt, als bei T = +24°C.
d) Der Einfluß einer Kaltverformung auf die Konstante $\overline{B}$ ist nicht einheitlich für alle Konzentrationen. Alle 4 Kurven zeigen ungefähr gleiches Verhalten. Von einem Wert von nahezu 1 für das reine Silber steigen die Kurven bis

zu einem im Stickstoffbad stark ausgeprägten Maximum bei ca. 5 At.% Gold und fallen dann auf ein Minimum bei mittleren Konzentrationen. Dieses Minimum zeigt sich bei Stickstofftemperatur deutlicher als bei Raumtemperatur. Über ein weiteres Maximum bei ca. 80 At.% Au fallen die Werte auf das Randminimum für Gold bei ungefähr 1 bis 1,1 ab. Insgesamt kann man sagen, daß der Einfluß der Kaltverformung auf der Silberseite des Systems größer ist als auf der Goldseite.

In Abb. 15 ist der Einfluß der Temperatur auf die magn. Widerstandsänderung für die 3 untersuchten Zustände (90 % und 36 % kaltverformt, sowie erholt) dargestellt. Mit den Werten aus Abb. 13 wurde der Quotient $\overline{B}_{-196°C} / \overline{B}_{+24°C}$ gebildet. Aus Abb. 15 ergibt sich folgendes:

a) Bei Stickstofftemperatur ist der Koeffizient $\overline{B}$ bedeutend höher als bei Zimmertemperatur (maximal um den Faktor 2,6). Lediglich bei reinem Gold liegen die Tieftemperaturwerte unter den für Raumtemperatur.

b) Die 3 Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Kurven der Abb. 14: Tiefstwerte für die reinen Metalle Silber und Gold, ein teilweise ausgeprägtes Maximum bei 5 bzw. 20 At.% Au, sowie ein Minimum bei ca. 40 At.% und ein schwaches Maximum bei ungefähr 60 At.% Au. Insgesamt kann man sagen, daß der Einfluß der Temperatur auf der Silberseite des Systems höher ist als auf der Goldseite.

c) Je höher die Kaltverformung, um so stärker wird der Temperatureinfluß vermindert, dies gilt für alle Legierungen und für Silber. Bei Gold hat man umgekehrtes Verhalten.

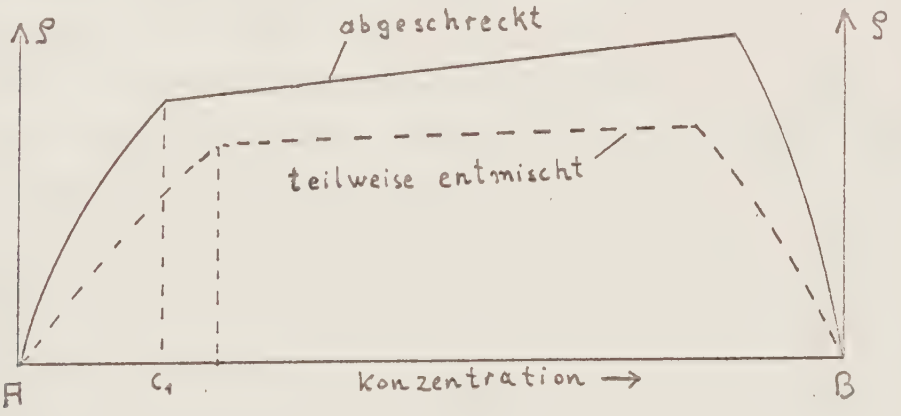
In Abb. 16 und 17 ist der Temperaturverlauf des Koeffizienten $\overline{B}$ für einige Legierungen dargestellt im Temperaturbereich $-55°C$ bis $+150°C$.

Alle Legierungen zeigen eine deutliche Abnahme von $\overline{B}$ mit T, oberhalb Raumtemperatur wird diese jedoch geringer. Die reinen Komponenten Ag und Au ändern sich im ganzen Temperaturbereich nur wenig.

5.3. Ergebnisse im System Ag-Cu

5.3.1. Spezifischer elektrischer Widerstand

Zunächst wurde der spez. el. Widerstand der Proben im Anlieferungszustand bei Raumtemperatur (RT) und im Stickstoffbad (ST) untersucht. Die Abb. 18 und 19 zeigen die Ergebnisse für die Silberseite des Systems. Der Widerstand steigt auf einer Parabel an und verläuft dann ab 10 At.% Cu bei T = +24°C bzw. ab 12 At.% Cu im Stickstoffbad auf einer Geraden. Unterhalb der Konzentration, die dem Knickpunkt entspricht liegen gemäß dem Zustandsdiagramm silberreiche α - Mischkristalle vor, oberhalb ein Gemisch aus silberreichen und kupferreichen α-Mischkristallen. Der Unterschied in den Knickpunkten bei RT und ST kann aus nebenstehender Zeichnung erklärt werden.



Dargestellt ist der Widerstandsverlauf in einem System der Komponenten A und B mit einer Mischungslücke, wobei die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Die Proben seien von der Temperatur T abgeschreckt. Die Konzentration c_1 entspricht dem Knickpunkt in der Kurve. Liegt schon eine

teilweise Entmischung bei der Temperatur T_1 vor, so wird sich der Widerstand bei Raumtemperatur auf der gestrichelten Linie bewegen, wenn wie im Falle Ag-Cu der Widerstand der silberreichen α-Mischkristalle durch Ausscheidung von Kupfer abnimmt. Die gestrichelte Kurve schneidet die Gerade für T bei höheren Kupferkonzentrationen als c_1. Das hat zur Folge, daß im Stickstoffbad der Knickpunkt wegen der größeren Widerstandsabnahme bei teilweiser Entmischung (der Widerstand von Kupfer nimmt weit stärker ab als der Widerstand der silberreichen Mischkristalle) stärker nach rechts verschoben ist, wie beobachtet (siehe Abb. 18 und 19).

Nach einer Glühdauer von 22 h bei 325°C und anschließendem Abschrecken in Wasser wurde der spez. el. Widerstand bei RT und ST gemessen. Die Ergebnisse zeigen die unteren Kurven der Abb. 18 und 19. Der Widerstand steigt kaum an, bei Zimmertemperatur von 1,63 für das reine Silber auf $1{,}76 \cdot 10^{-6}$ Ω cm für die Legierung mit 20 At.% Cu. Im Stickstoffbad sind die entsprechenden Werte 0,28 und 0,41 10^{-6} Ω cm. Dies bedeutet, daß die Löslichkeit von Kupfer in Silber sehr gering ist bei der Glühtemperatur von 325°C. Die maximale Löslichkeit beträgt nur etwa 0,5 At.%, wie man aus den Kurven der Abb. 20 entnehmen kann: der Widerstand der Proben mit 20 At.% Cu hat nach dem Glühen etwa den selben Wert wie eine Probe im Anlieferungszustand mit 0,5 At.% Cu.

Das Verhalten des el. Widerstandes auf der Kupferseite des Systems zeigen die Abb. 20 und 24. Untersucht wurden die Proben im Anlieferungszustand und nach einer Glühbehandlung (41 h bei 310°C/H_2O). Aus den Kurven erkennt man, daß nach dem Glühen nur noch etwa 0,15 At.% Silber gelöst sind. Die in den Abb. 18,19,20 und 24 dargestellten ϱ-Werte bei Zimmertemperatur stimmen gut mit den von Johansson und Linde [18] angegebenen Daten überein. Im Stickstoffbad liegen keine Vergleichsmessungen vor.

Nach Ausweis unserer Messungen beträgt die Widerstandserhöhung pro At.% gelöstes Fremdmetall auf der Silberseite etwa $0,2 \cdot 10^{-6}$ Ω cm und $0,25 \cdot 10^{-6}$ Ω cm auf der Kupferseite. Diese Widerstandserhöhung ist geringer als der von uns bestimmte Zusatzwiderstand von Gold in Silber und etwa gleich groß wie der von Silber in Gold. Überdies verläuft im System Ag-Cu der spez. el. Widerstand auch bei geringen Zusätzen nicht linear mit der Konzentration (siehe Abb. 18, 19,20 und 24) wie in anderen Legierungssystemen. Dies dürfte im System Ag-Cu mit einer teilweisen Entmischung, welche den el. Widerstand vermindert, zusammenhängen.

5.3.2. Konzentrationsabhängigkeit der magn. Widerstandsänderung im Zusammenhang mit Ausscheidungsvorgängen.

Zunächst wurde die magn. Widerstandsänderung B der Proben im Ausgangszustand untersucht und zwar bei RT (Abb. 21 und 22) und bei ST (Abb. 23 und 24). Die Größe B fällt von dem Höchstwert für die reinen Metalle Silber und Kupfer zunächst steil ab und ändert sich dann nur noch wenig. Die magn. Widerstandsänderung im Anlieferungszustand für die Proben mit 3,4, 5, 10,und 15 At.% Ag in Kupfer konnte im Stickstoffbad nicht gemessen werden, da der Meßfehler für die geringe Widerstandsänderung dieser 5 Proben zu groß wurde. Nach einer Glühbehandlung 41 h/310°C/H_2O auf der Kupferseite, bzw. 22 h/325°C/H_2O auf der Silberseite nimmt die Konstante B stark zu; der Abfall mit der Konzentration, ausgehend von den reinen Komponenten wird dadurch abgeschwächt.

Den Verlauf der Konstanten $\overline{B}$ zeigen die Abb. 21, 22 und 23. Man erkennt folgendes:

a) Die Kohlerregel ist für das System Ag-Cu mit begrenzter Mischkristallbildung besser erfüllt als für das System Ag-Au. Abgesehen von einem steilen Abfall bis 0,5 At.% Cu in Silber bzw. bis 1 At.% Ag in Kupfer ändert sich $\overline{B}$ fast

nicht mit der Konzentration.

b) Im Gegensatz zu allen bisher gemessenen Mischkristallsystemen (Ag-Pd [7], Cu-Pd [8] und Ag-Au) wird die Konstante $\overline{B}$ im System Ag-Cu durch Legierungsbildung - wenn auch geringfügig - erniedrigt, dies sowohl auf der Silberseite, wie auch auf der Kupferseite (siehe Abb. 35).

c) Im Stickstoffbad liegen die Werte für $\overline{B}$ teils geringfügig niedriger, teils etwas höher als bei Raumtemperatur. Dies gilt sowohl für den Ausgangszustand, wie auch für die angelassenen Proben, und daraus kann man schließen, daß die Kohlerregel hinsichtlich der Temperatur ebenfalls gut erfüllt ist.

d) Ausscheidungen erhöhen die Konstante $\overline{B}$ um ca. 10 bis 20 % bei beiden Temperaturen.

5.3.3. Ausscheidungsvorgänge bei einigen ausgewählten Legierungen

Um den Einfluß der Ausscheidungsvorgänge auf die magn. Widerstandsänderung zu untersuchen, wurden verschiedene Proben gesonderten Anlaßbehandlungen unterworfen. Zunächst wurden Proben mit 98 At.% Ag (2 At.% Cu) bei 200, 250 und 325°C isotherm angelassen. Nach jeder Anlaßzeitstufe wurden die Proben in Wasser abgeschreckt. Gemessen wurde jeweils die magn. Widerstandsänderung sowie zur Kontrolle der spez. el. Widerstand und zwar bei ST und RT. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 25 und 26 dargestellt.

Schon nach 15 Minuten Glühdauer bei 250°C zeigt sich deutlich mit Beginn der Ausscheidung eine Abnahme des Widerstandes ϱ, während B stark ansteigt. Nach ca. 3 h Glühdauer ergibt sich keine wesentliche Änderung beider Größen mehr. Durch Anlassen bei 200°C verläuft die Ausscheidung erwartungsgemäß langsamer, was sich besonders auffallend bei der Konstanten B bemerkbar macht, die erst

nach langem Glühen (44,5 h) den Wert der bei 250°C angelassenen Probe erreicht (siehe Tabelle 4). Eine Anlaßbehandlung von 22 h bei 325°C erhöht die Werte von B noch einmal, der Widerstand ϱ bleibt jedoch ungefähr konstant; dies bedeutet, daß sich die Vorgänge, die sich oberhalb 250°C abspielen (Agglomerierung vorher ausgeschiedener Teilchen), auf die magn. Widerstandsänderung stärker auswirken.

Die Ergebnisse für eine Probe mit 88 At.% Ag (12 At.% Cu) zeigen die Abb. 27 bis 29. In Abb. 27 ist die magn. Widerstandsänderung B in Abhängigkeit von der Anlaßzeit bei 2 verschiedenen Anlaßtemperaturen dargestellt; gemessen wurde bei Raumtemperatur. Abb. 28 enthält die entsprechenden Messungen im Stickstoffbad. Anlassen bei 325°C führt schon innerhalb 10 Minuten zu erheblichen Ausscheidungen. Die Ausscheidungsvorgänge bei 200°C verlaufen wesentlich langsamer, die Entmischung hat nach Aussage von Tabelle 4 nach 44,5 h noch nicht ganz den Wert, der bei höheren Temperaturen angelassenen Proben erreicht.

Tabelle 4

		ϱ in $10^{-6}\,\Omega$ cm	B in $10^{-14}\,G^{-2}$	$\overline{B}$ in $10^{-24}\,\Omega^2\,cm^2\,G^{-2}$
98 Ag	44,5h	1,695	23,8	0,685
	200°C/H_2O	0,365	450	0,604
	46 h	1,621	23,7	0,676
	250°C/H_2O	0,3678	458	0,621
	22 h	1,695	27,8	0,797
	325°C/H_2O	0,3668	565	0,783
88 Ag	44,5h	1,795	20,5	0,655
	200°C/H_2O	0,445	309	0,694
	46 h	1,75	21,2	0,65
	250°C/H_2O	0,415	321	0,565
	46 h	1,760	23,6	0,73
	325°C/H_2O	0,420	363	0,64

Die oberen Zeilen der Tabelle 4 geben die Größen gemessen bei Raumtemperatur, die unteren die im Stickstoffbad an.

Insgesamt kann man sagen, daß der erste steile Abfall von ϱ (siehe Abb. 25, 26 und 29) bzw. der starke Anstieg von B (siehe Abb. 25 bis 28) wahrscheinlich durch die rasche Ausscheidung der übersättigt gelösten Phase bewirkt wird, während die Agglomerierung dieser ausgeschiedenen Teilchen langsam vor sich geht, und mit einer entsprechend geringeren Abnahme der Größen ϱ und B verbunden ist.

Auch eine Legierung mit 99,5 At.% Ag zeigt noch eine Entmischung. In Tabelle 5 sind einige Ergebnisse für diese Legierung zusammengestellt. Die oberen Zeilen enthalten wieder die Ergebnisse im Stickstoffbad, die unteren die bei Raumtemperatur.

Tabelle 5

	ϱ in $10^{-6}\ \Omega$ cm	B in $10^{-14} G^{-2}$	$\overline{B}$ in $10^{-24}\ \Omega^2 cm^2 G^{-2}$
Anlieferung	0,4345 1,760	385 21,0	0,73 0,652
2 h 250°C/H_2O	0,3235 1,638	783 29,8	0,828 0,804
2 h/700°C Ofenabkühlung	0,3050 1,635	1120 36,7	1,04 0,98

Aus der Tatsache, daß eine Anlaßbehandlung von 2 h/250°C/H_2O den Widerstand deutlich vermindert, geht hervor, daß die Löslichkeit von Kupfer in Silber bei 250°C unterhalb 0,5 At.% liegt; dafür spricht auch das nach Ofenabkühlung erhaltene Ergebnis; dementsprechend ändern sich ϱ, B und $\overline{B}$ nach Tabelle 5. Eine bestimmte Änderung der 3 Größen wird auch durch die Rekristallisation der 99,9% kaltverformten Proben durch Glühen bei 700°C hervorgerufen. Diese Änderung verläuft jedoch parallel zum Ausscheidungsprozeß, der eine Veränderung obiger Größen in Richtung auf die reine Komponente Silber bewirkt.

6. Besprechung der Versuchsergebnisse

6.1. Grundlagen für die Unterteilung der Leitungselektronen der Edelmetalle in zwei Bänder

6.1.1. Fermifläche der Edelmetalle und ihrer Legierungen untereinander

Die Fermifläche der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold kann durch verschiedene Methoden [1),20)] sehr genau bestimmt werden. Voraussetzung zu diesen Untersuchungen sind hohe magn. Feldstärke und wegen der Forderung großer freier Weglängen der Elektronen, fast reine Metalle und tiefe Temperaturen. Die schon in der Einleitung genannten Effekte sind deshalb nur bei Heliumtemperaturen und den bis heute erreichbaren Feldern für Metalle mit höchstens 2 At.% Fremdatomzusatz zu messen.

Die erste Brillouinzone der kfz.Edelmetalle ist in Abb. 30 dargestellt. Diese Zone kann zwei Elektronen pro Atom enthalten. In Abb. 30 sind die Schnitte in den (100)- und der (110)-Ebene von Kupfer, Silber und Gold mit der darin enthaltenen Fermifläche eingezeichnet. Die Darstellung stammt von Roaf [19)].

Nimmt man freie Elektronen an, und N = 1 Elektron pro Atom, so kann man den Radius der Fermikugel berechnen. Man erhält:

$$k_F = \frac{\sqrt{3}}{3\pi} \cdot \sqrt[3]{3\pi^2 \cdot N \cdot B} \cdot \overline{\Gamma L} \qquad \text{mit } \overline{\Gamma L} = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \qquad (8)$$

a Gitterkonstante

B Zahl der Atome pro Elementarwürfel

B = 4 bei kfz.Metallen

Für die Edelmetalle ergibt sich $k_F = 0{,}905 \cdot \overline{\Gamma L}$. Dieser Kreis ist in Abb. 30 gestrichelt eingezeichnet. Die Fermiflächen weisen erhebliche Abweichungen von dieser Kugel auf; dies bedeutet, daß die Elektronen nur als quasifrei zu bezeichnen sind. In Richtung der Sechseckflächen (in ⟨ 111 ⟩ - Richtung) der ersten Brillouinzone berührt der Fermikörper

die Grenzfläche. Der Durchmesser dieser Taktionsstelle verringert sich von Kupfer über Gold zu Silber.

Mit Hilfe der Brillouinzonen, die sich lückenlos aneinander fügen lassen, kann man den gesamten reziproken Raum aufbauen. Man erhält darin eine zusammenhängende Fermifläche. In erster Näherung besteht sie aus Kugeln, die in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen durch Zylinder verbunden sind. Die Zylinder bezeichnet man als "Hälse", die Kugeln als"Bauch". In Abb. 36a ist die Fermifläche von Kupfer nach Pippard [34] eingezeichnet. Die grafische Darstellung ist dem Lehrbuch von Kittel [35] entnommen.

Stern und Mitarbeitern [2] gelang es mit dem Faraday-Effekt die Fermifläche im System Ag-Au zu bestimmen. Dabei ergab sich, daß die Fermifläche in diesem lückenlosen Mischkristallsystem sich stetig mit der Konzentration verändert, wobei der Radius der Hälse mit der Konzentration an Gold zunimmt.

6.1.2. Das Achtkonusmodell nach Ziman

Wie schon in 2.1. dargestellt, benötigt man die Energie als Funktion der Wellenzahl, um die verschiedenen elektronischen Effekte berechnen zu können. Die Kenntnis der Fermioberfläche alleine genügt nicht, da sie nur eine Fläche konstanter Energie ($E = \zeta$ mit ζ Fermigrenzenergie) darstellt. Benötigt würde jedoch eine Aufeinanderfolge von Flächen konstanter Energie für alle Raumrichtungen; solche Flächen sind in Abb. 37 schematisch eingezeichnet. Um die $E(k)$-Kurve zu erhalten, hat Ziman [4] die Fermifläche durch ein Modell von acht auf die Sechseckflächen der ersten Brillouinzonen gestellten Konen beschrieben. Die Achse eines solchen Konus zeigt in die $\langle 111 \rangle$ - d.h. in die Halsrichtung. Die Fermifläche kann mit diesem Modell durch einen recht einfachen analytischen Ausdruck beschrieben werden. Mit z in $\langle 111 \rangle$-Richtung und x und y senkrecht dazu, erhält Ziman für die Komponenten des Tensors der effektiven Masse:

$$\frac{1}{m^*} = M^{-1}_{xx} \approx M^{-1}_{yy} > 0 \qquad M^{-1}_{zz} = \frac{f''(z)}{m^*} \tag{9}$$

die einzelnen Komponenten sind definiert:

$$M^{-1}_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E_k}{\partial k_i \partial k_j} \tag{9a}$$

die Funktion $f''(z)$ wechselt bei z_o das Vorzeichen:

$$f''(z) \begin{cases} > 0 & \text{für } z < z_0 \\ < 0 & \text{“ } z > z_0 \end{cases} \tag{10}$$

Der Parameter m^* bedeutet eine effektive Masse und legt die Energieskala in der Bandstruktur der einzelnen Metalle fest. Für die Größe z_o ergibt sich nach Ziman:

$$z_0 = 1 \mp \sqrt{u^{4/3} - u^2} \tag{11}$$

hierbei bedeuten:

r Radius des Halses an der Taktionsstelle

$p = \sqrt{L} = 1$ normierter Abstand der Sechseckfläche der 1.Brz. vom Mittelpunkt.

u ist eine Funktion von r/p, die bei Ziman grafisch dargestellt ist. Da $z_o < 1$, ist es sinnvoll in (11) das negative Vorzeichen der Wurzel zu wählen. Die Größe r/p für Kupfer und Gold nach Morse [20] und für Gold und Silber nach Stern [21] und Roaf [19], sowie die von uns mit den Ergebnissen von Roaf berechneten Werte für z_o sind in Tabelle 6 angegeben. Die Werte für u haben wir der grafischen Darstellung bei Ziman entnommen unter Benutzung der Mittelwerte für r/p.

Tabelle 6

	Cu	Ag	Au	
r/p	0,170	-	0,174	Morse
	-	0,140	0,186	Stern
	0,182	0,123	0,188	Roaf
u	0,19	0,165	0,205	
z_o	0,73	0,765	0,72	

Die zunächst positive Größe M_{zz} wechselt mit wachsender Koordinate bei z_o das Vorzeichen, während M_{xx} und M_{yy} positiv bleiben. Es hängt also von der Orientierung eines äußeren Feldes zum Kristallgitter ab, ob ein Elektron für $z > z_o$ wie ein Teilchen mit positiver oder negativer effektiver Masse reagiert. Negative Masse kann man auch als positive Ladung interpretieren, da bei der Beschleunigung eines Teilchens im Felde nur der Quotient e/m erscheint. Die Teilchen in z-Richtung mit $z > z_o$ wirken demnach wie Defektelektronen, man kann sie auch als Löcher bezeichnen. Sie sind jedoch keine Löcher, wie sie bei Halbleitern auftreten, sondern die Elektronen dieses Bereiches verhalten sich in einer Raumrichtung wie Löcher.

Aus folgender Betrachtung läßt sich ebenfalls verstehen, daß die effektive Masse ab einem bestimmten Wert z_o in z-Richtung das Vorzeichen wechselt: Nach dem allgemeinen Bändermodell der Metalle ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Elektronen an den Grenzen des Bandes (Grenzen der Brillouinzone) gegen Null geht, d.h. die Elektronen werden im elektrischen Felde gebremst! Die Elektronen in z-Richtung verhalten sich demnach wie Teilchen mit negativer Masse, sobald sie den Punkt z_o überschreiten. Man vergleiche auch dazu Abb. 37. Die $E(\hbar)$-Kurve besitzt bei z_o einen Wendepunkt, und dies hat zur Folge, daß m^* sein Vorzeichen wechselt. Die quantitative Bestimmung des Wertes z_o konnte mit dem Achtkonusmodell durchgeführt werden.

Man kann mit diesen Betrachtungen die Ladungsträger formal in zwei Gruppen unterteilen. Jeder Gruppe ordnet man ein Band zu. Das Band für die Elektronen (negative Ladung, positive effektive Masse) wird den Bauch des Fermikörpers, sowie diejenigen Teilchen an den Hälsen umfassen, die nicht löcherartig wirken. Das zweite Band wird von den löcherartigen Zuständen (positive Ladung, negative effektive Masse) an den Hälsen gebildet.

Nach dem soeben gesagten, ist es ersichtlich, daß man für die Edelmetalle und deren Legierungen das Zweiband-

modell, d.h. das Zusammenwirken von Elektronen und Defektelektronen zur Deutung der elektronischen Effekte heranziehen kann [22), 23), 24), 38), 39)]. Damit läßt sich qualitativ die Abweichung der gemessenen Hallkonstante von dem nach Formel (2c) berechneten Wert für N = 1 Elektron pro Atom für die einwertigen Edelmetalle und ihre Legierungen [41)] erklären. Um quantitative Aussagen machen zu können, benötigt man die Zahl der Ladungsträger in den einzelnen Zuständen, dies bedeutet die Zahl der Elektronen und der Defektelektronen.

Diese Zahl läßt sich aus dem Volumen der einzelnen Bereiche errechnen, wenn man annimmt, daß die Zustandsdichte in jedem Bereich konstant ist. Nach Ziman erhält man für die Zustandsdichte in z-Richtung in einem Hals:

$$N(\varepsilon) = \int_{z_1}^{z_2} dz \cdot \left(\frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{m^* \rho}{\hbar^2} \right)$$

Die Integrationsgrenzen ergeben sich zu $z_2 = 1$ (bei Kontakt der Fermifläche mit der Brz.) und zu $z_1 \approx z_o \approx 0{,}75$. Daraus erhält man:

$$N(\varepsilon) = \frac{m^* \cdot \rho}{\pi^2 \cdot \hbar^2}$$

Für den kugelförmigen Teil des Fermikörpers kann man in etwa freie Elektronen annehmen, so daß dort gilt:

$$N_o(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{m^* k_F}{\hbar^2}$$

und mit $k_F \approx 0{,}9 \cdot p$ ergibt sich $N(\varepsilon)/N_o(\varepsilon) \approx 1{,}1$; d.h. die Dichte an den Hälsen ist um etwa 10 % höher als am Bauch. Weicht man etwas von der z-Richtung ab, so wird der Wert für $N(\varepsilon)$ verringert, da in z-Richtung die stärkste Abweichung vom freien Elektronenmodell vorliegt. Die Annahme einer konstanten Dichte ist deshalb gerechtfertigt.

Im Folgenden soll die Berechnung des Volumens und damit der Ladungsträgeranteile durchgeführt werden. In Abb.30

ist die Grenze z_o für die drei Metalle eingetragen. Die Parallele zu LK durch z_o schneidet die Hälse von dem Fermikörper ab. Der abgeschnittene Halsbereich hat die Form eines Kegelstumpfes. Bei einer statistischen Verteilung der Feldrichtungen in einem Vielkristall kann man erwarten, daß für etwa 1/3 der Elektronen des abgeschnittenen Bereiches das äußere Feld so gerichtet ist, daß sich die Ladungsträger dort wie Löcher verhalten. Auf Grund einer groben Abschätzung erkennt man, daß die Oberfläche der acht abgeschnittenen Kegelstümpfe größer als die der gesamten Fermifläche ist, da die acht Kegelstümpfe sich teilweise überdecken. Das Modell von Ziman muß man daher etwas korrigieren. Takano [24] umgeht dies, in dem er zwar mit demselben Wert für u wie Ziman rechnet, jedoch das daraus erhaltene z_o nicht benutzt. Eine Korrektur kann man wie folgt angeben, wenn man annimmt, daß dort wo die reale Fermifläche die Kugel schneidet, die Kristallelektronen sich frei verhalten, d.h. sie besitzen die effektive Masse m_o. Der Bereich, für den man zwei Arten von Ladungsträgern hat, wird sich vom Schnittpunkt der Fermifläche mit der Kugel bis zu z_o erstrecken, denn oberhalb von z_o macht sich die Ausbeulung der Fermifläche in Richtung L hin bemerkbar (siehe auch Abb. 37a); dies bedeutet eine Abweichung vom freien Elektronenmodell. Der so erhaltene korrigierte Bereich ist in Abb. 30 schraffiert dargestellt.

6.1.3. Die effektive Masse der Halselektronen

Neben der Berechnung der effektiven Masse von Ziman liegen auch experimentelle Ergebnisse vor. Joseph und Thorsen [25] bestimmten mit Hilfe des de Haas-van-Alphen-Effektes die effektive Masse der Halselektronen für Silber und Gold. (siehe Abb. 31). Sie erhielten dabei die sogenannte Zyklotronmasse, die definiert ist durch:

$$m_H^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \cdot \frac{dA(k_z)}{dE} = \frac{\hbar}{2\pi} \oint \frac{dk}{v_\perp} \qquad (12)$$

$v_\perp$ Geschwindigkeit der Elektronen senkrecht zum Feld

A Bahnfläche eines Elektrons senkrecht zum Feld

Wie man aus Abb. 31 ersieht, wächst die Zyklotronmasse in ⟨100⟩ - bzw. ⟨110⟩ -Richtung an, so daß man als Halselektronen ungefähr diejenigen betrachten kann, die in einem Winkelbereich von ca. 30° nach beiden Richtungen hin liegen. Anschaulich gesprochen stellt die Zyklotronmasse $m^*_{H\langle 111\rangle}$ einen Mittelwert über die effektiven Massen einer Halsbahn dar, wobei das Magnetfeld in ⟨111⟩ -Richtung liegt. Die Abb. 36b zeigt einen (110)-Schnitt durch die Fermifläche von Kupfer nach Roaf [19]. Eingezeichnet haben wir zwei Elektronenbahnen mit $\varphi < 30°$ und $\varphi = 30°$. Bildet das Magnetfeld mit der Halsrichtung einen Winkel $\varphi > 30°$, so kommen zunehmend auch Bahnen in Betracht, die Zustände am Fermikörper enthalten, und dies bedeutet starkes Anwachsen von m^*_H, wie es Joseph und Thorsen erhielten.

Für einen Vielkristall ergibt sich, daß nur die Magnetfelder günstig orientiert sind, die innerhalb eines Kegels vom Öffnungswinkel 60° liegen (siehe Abb. 36b). Auf alle Raumrichtungen bezogen, bedeutet dies, daß etwa 1/6 bis 1/7 der Elektronen im Halsbereich die Zyklotronmasse m^*_H besitzen. Man muß nun die Zyklotronmasse mit der bei Ziman berechneten effektiven Masse vergleichen. Nach Ziman gilt für die Hälse $(z \approx 1)$ $m^*_H = m^*$ und damit auch nach Formel (9) $M_{zz} = m^*_H \, 1/f''(z)$. Da $m^*_H > 0$ und $f''(z) < 0$ für $z > z_o$, erhält man $M_{zz} < 0$, so daß man auch in diesem Fall die Zweibandformel für Elektronen und Löcher anwenden kann.

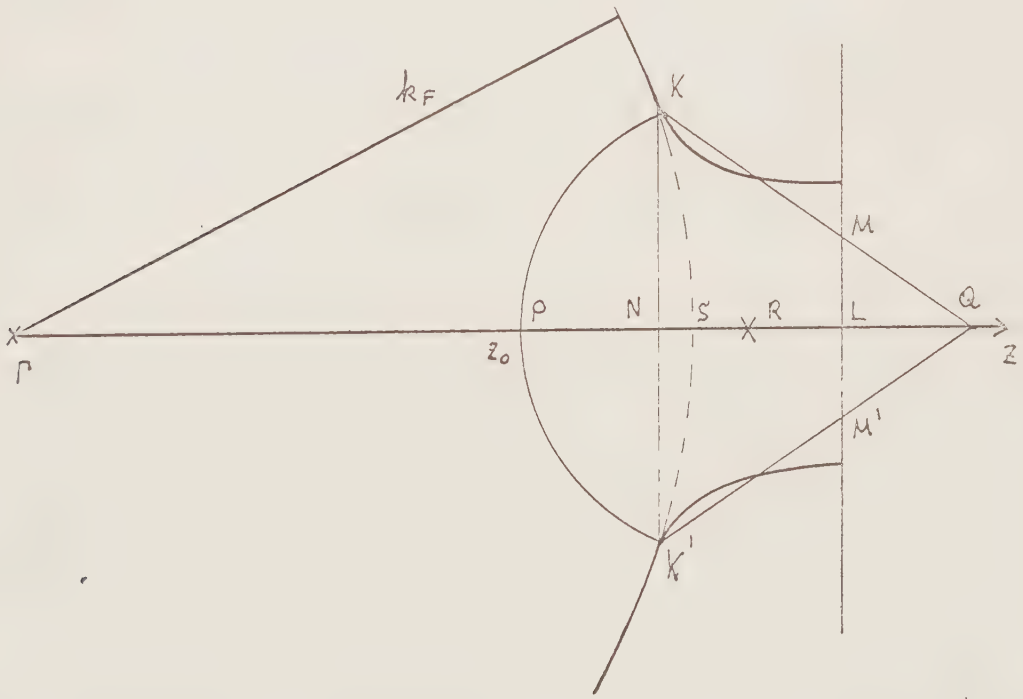
Der Unterschied zwischen dieser Betrachtung und der theoretischen nach Ziman ist nur quantitativer Art. Nach den Ergebnissen von Ziman sollten sich etwa 1/3 der Elektronen im schraffierten Bereich der Abb.30, unter Benutzung der Meßergebnisse für die Zyklotronmasse etwa 1/6 der Halselektronen löcherartig verhalten. Wo die löcherartigen Bereiche an den Hälsen sich befinden bzw. wie die Richtung liegt, in der man löcherartiges Verhalten der Ladungsträger erhält, spielt keine Rolle, da nur die Zahl

der Ladungsträger in die Zweibandformeln (3a, b, c, d, und 4a und 4b) eingeht. Da wir mit beiden Zahlenwerten rechnen wollen, soll für das weitere die quantitative Betrachtungsweise nach Ziman mit Modell 1, die aus den Messungen von Joseph und Thorsen folgende, mit Modell 2 bezeichnet werden.

6.1.4. Bestimmung der Besetzungszahlen n_1 und n_2

Zur Berechnung der von unregelmäßigen Oberflächen begrenzten Halsabschnitte dient die nebenstehende Zeichnung. Die Hälse wurden als Kegelstümpfe angenähert. Die Zahl der Elektronen, die sich wie Löcher verhalten, ergibt sich zu:

$$n_2 = 8d \cdot \left\{ \text{Kegelstumpf } (KMM'K') + \text{Kugelkappe}(KPK') \right\} \times \text{Zustandsdichte} \qquad (13)$$



$\overline{\Gamma P} = z_0$ $\quad \overline{NS} = h$ $\quad \overline{NQ} = h_1$ $\quad \overline{QL} = h_2$

$\overline{PN} = h_3$ $\quad \overline{NK} = r_0$ $\quad \overline{LM} = r_1$ $\quad \overline{KM} = s$

Mit diesen Bezeichnungen ergibt sich:

$$n_2 = d \cdot \frac{8\pi}{3} \left\{ \left[r_0^2 \cdot h_1 - r_1^2 \cdot h_2 \right] + \frac{h_3}{2} \cdot \left[r_0^2 + h_3^2 \right] \right\} \times \text{Zustandsdichte} \qquad (13a)$$

Die Zahl der Elektronen ergibt sich zu:

$$n_1 = \left(\frac{4\pi}{3} k_F^3 - \frac{n_2}{\text{Zustandsdichte}} \right) \times \text{Zustandsdichte} \qquad (14)$$

und der Quotient n_1/n_2:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{2d} \cdot \frac{k_F^3}{\left[r_0^2 \cdot h_1 - r_1^2 \cdot h_2 + \frac{h_3}{2}(r_0^2 + h_3^2) \right]} - 1 \qquad (15)$$

d = 1/3 nach Modell 1, d = 1/6 nach Modell 2.
Mit den aus der Fermifläche von Roaf ermittelten Werten für r_0, r_1, h_1, h_2, h_3 und k_F ergeben sich für die einzelnen Metalle folgende Werte für den Quotienten n_1/n_2 :

Tabelle 7 n_1/n_2

	d = 1/3	d = 1/6
Kupfer	29,5	60
Silber	42,6	85
Gold	37,2	75

Für die Legierungen des Systems Ag-Au wird man Zwischenwerte erhalten. Aus Tabelle 7 geht hervor, daß unabhängig davon welches Modell man wählt, sich nur ein geringer Teil der Elektronen wie Löcher verhalten. Für Kupfer ist diese Abweichung vom freien Elektronenmodell am größten, für Silber am kleinsten.

6.2. Berechnung der magn. Widerstandsänderung nach dem Zweibandmodell mit isotroper Relaxationszeit (isotropes Zweibandmodell)

6.2.1. Berechnung des Koeffizienten $\overline{B}$

Mit Hilfe des Bandparameters n_1/n_2 und der Hallkonstanten R läßt sich aus dem Zweibandmodell das Verhältnis der Leitfähigkeiten σ_2/σ_1 der beiden Bänder berechnen. Dabei wird

zunächst der isotrope Fall - d.h. τ innerhalb jeden Bandes konstant - behandelt. Im Folgenden soll sich der Index 1 bei den verschiedenen Bandparametern auf die Elektronen beziehen, der Index 2 auf den Teil der Elektronen, die löcherartiges Verhalten zeigen. Aus Formel (3b) erhält man:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{en_1R \pm \sqrt{(1+en_1R)(n_1/n_2 - en_1R) + R^2e^2n_1^2}}{n_1/n_2 - en_1R} \qquad (16)$$

Sinnvoll ist es, das positive Vorzeichen der Wurzel zu wählen, da sonst $\sigma_2/\sigma_1 < 0$ und daraus folgend auch $\bar{B} < 0$, was den Messungen widersprechen würde. Mit σ_2/σ_1 und n_1/n_2 läßt sich $\bar{B}$ nach Formel (3c) gewinnen. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse für einige Legierungen, sowie für die reinen Metalle Kupfer, Silber und Gold enthalten. Außerdem sind die berechneten Werte für $\bar{B}$ in Abb. 32 zum Vergleich mit den Meßwerten eingetragen. Die Ergebnisse für die Hallkonstante sind einer Arbeit von Köster u.a. [13] entnommen.

Tabelle 8

	n_1/n_2	σ_2/σ_1	$\bar{B}$ in $10^{-24}\,\Omega^2cm^2G^{-2}$ berechnet	gemessen
Ag	42,5	0,048 0,0445	0,50 0,40	0,94
20 Au	41,5	0,068 -	0,91 1,57	3,1 7,45
40 Au	40,5	0,08 0,102	1,24 2,03	4,70 10,1
60 Au	39,5	0,071 0,101	1,30 2,09	5,1 12,0
80 Au	38,5	0,082 0,101	1,25 1,90	4,0 8,95
Au	37,5	0,0835	1,1	1,92 1,99

Ag	90	0,039 0,033	0,81 0,54	0,94
20 Au	87	0,051 0,063	1,36 2,15	3,1 7,45
40 Au	84	0,059 0,071	2,85 1,65	10,1 4,70
60 Au	81	0,062 0,0745	1,98 3,05	5,1 12,0
80 Au	78	0,058 0,073	1,75 2,85	4,0 8,95
Au	75	0,06	1,70	1,92 1,99
Cu	30	0,090 0,0713	0,51 0,32	0,816 0,72
	60	0,066 0,0525	0,71 0,42	0,816 0,72

Jeweils die erste Zeile dieser Tabelle enthält die Werte bei RT, die zweite bei ST.

Wie sich aus Tabelle 8 und Abb. 32 ergibt, liefert das zweite Modell mit $75 < n_1/n_2 < 90$ bessere Ergebnisse für $\overline{B}$ als das erste Modell. Die Absolutwerte der berechneten Koeffizienten liegen bei RT im ersten Fall um den Faktor 1,1 bis 4, im zweiten Fall um den Faktor 1,8 bis 6 unter den gemessenen Werten. Für ST ist die Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten noch größer. Sieht man einmal vom Absolutwert des Koeffizienten ab, so vermag das einfache isotrope Modell der Aufteilung der Ladungsträger einige Merkmale der gemessenen $\overline{B}$-Werte für das Legierungssystem Ag-Au zu erklären: a) die Größe $\overline{B}$ steigt mit der Konzentration an Fremdatomen an, wobei die Konzentrationsabhängigkeit verhältnismäßig gering ist, b) das Maximum für $\overline{B}$ erhält man bei ca. 60 At.% Au, c) im

Stickstoffbad liegt $\overline{B}$ über dem Raumtemperaturwert, d) im Stickstoffbad ist der Konzentrationseinfluß stärker als bei RT.

Aus Tabelle 8 ist weiter ersichtlich, daß sich mit zunehmender Konzentration und abnehmender Temperatur das Verhältnis σ_2/σ_1 vergrößert, d.h. der Anteil der Löcherleitung an der Gesamtleitfähigkeit wird größer, bei Stickstofftemperatur beträgt die Löcherleitung schon etwa 10 % der Gesamtleitfähigkeit.

Es sei darauf hingewiesen, daß die gemessenen Werte in Tabelle 8 sich auf die Ergebnisse an geglühten Proben beziehen. Der Einfluß einer Kaltverformung auf $\overline{B}$ kann nicht erklärt werden, da das Verhältnis n_1/n_2 sich durch diese nicht wesentlich ändern dürfte, und die Änderung der Hallkonstanten R durch Kaltverformung so gering ist, daß die nach (16) berechneten Werte für σ_2/σ_1 kaum beeinflußt werden.

Für das System Ag- Cu ließ sich die Berechnung von $\overline{B}$ nicht durchführen, da keine Halleffektuntersuchungen vorliegen.

6.2.2. Bestimmung des Koeffizienten D

Die Formel (2a) ergibt quadratischen Anstieg von $\Delta\varrho/\varrho$ mit H, wenn gilt: $D \cdot H^2 \ll 1$. Mit Hilfe der berechneten Werte für n_1/n_2 und σ_2/σ_1 soll die Größe $D \cdot H^2$ abgeschätzt werden. Wir wählen dazu den ungünstigsten Fall, nämlich reines Silber bei Stickstofftemperatur, es ergibt sich: $D = 1{,}5 \cdot 10^{-10} G^{-2}$ und mit H = 15 kG erhält man: $D \cdot H^2 \approx 0{,}033 \ll 1$. Dieses aus der Zweibandformel erhaltene Ergebnis bestätigt die von uns gefundene quadratische Abhängigkeit der magn. Widerstandsänderung von der Feldstärke bei den von uns erreichten Feldern (siehe Bild 6).

6.3. Zweibandmodell mit anisotroper Relaxationszeit für die Edelmetalle und ihre Legierungen.

Wie die experimentellen Ergebnisse für die Konstante $\overline{B}$ zeigen, ändert sie sich stark mit der Konzentration und der Temperatur, d.h. man erhält eine große Abweichung von der Kohlerregel. Die Berechnungen des vorigen Kapitels berücksichtigen die Verschiebung der Fermienergie im System Ag-Au, und dadurch kann man eine geringe Änderung von $\overline{B}$ mit der Konzentration und der Temperatur erklären (siehe Abb.32). Da jedoch immer noch eine große Differenz zwischen berechneten und gemessenen Werten besteht, muß man annehmen, daß die der Kohlerregel zugrunde liegende Voraussetzung einer mittleren isotropen Relaxationszeit nicht erfüllt ist.

6.3.1. Anisotrope Relaxationszeit

Das isotrope Zweibandmodell nimmt an, daß die Relaxationszeit in den einzelnen Bändern unterschiedlich sein kann, aber innerhalb jeden Bandes konstant sein muß. Aufgrund verschiedener Messungen erhält man unterschiedliche Streuzeiten für Zustände am Fermikörper und an den Hälsen. Dies ergibt sich aus Untersuchungen des de Haas-van-Alphen-Effektes von King-Smith [26], Templeton u.a. [27], sowie Templeton und Chollet [28] für die reinen Metalle Kupfer und Silber. Die genannten Autoren geben für das Verhältnis der Streuzeiten τ_n/τ_β 0,15 bis 0,7 an bei $4{,}2^\circ < T < 20^\circ K$ (Index n von "neck, B von "belly"). Danach ist die Phononenstreuung bei tiefer Temperatur stark anisotrop. Zyklotronresonanzuntersuchungen von Häussler und Welles [29] sowie Widerstandsmessungen von Dugdale und Basinski [30] bestätigen ebenfalls, daß τ_n/τ_β für die reinen Metalle kleiner als 1 ist. Dagegen schließen Deaton und Gavenda [31] aus der Ultraschallabsorption im Magnetfeld jedoch auf $\tau_n/\tau_\beta > 1$. Bei Raumtemperatur erhalten Dugdale und Basinski $\tau_n/\tau_\beta = 1$ für

Silber und $\tau_n/\tau_\beta = 1{,}2$ für Gold, d.h. die Phononenstreuung bei höheren Temperaturen wird nahezu isotrop. Für die Temperatur des flüssigen Stickstoffs kann man annehmen, daß die Anisotropie der Streuung geringer ist als bei Heliumtemperatur, jedoch stärker als bei Raumtemperatur. Ob $\tau_n/\tau_\beta < 1$ oder > 1, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

Durch Legierungsbildung im System Ag-Au erhöht sich nach Dugdale und Basinski [30] sowie nach Templeton [27] der Wert von τ_n/τ_β. Die Konstante $a = \tau_n/\tau_\beta$ wächst vom Wert $a < 1$ für die reinen Metalle bis zum Wert $a = 2$ für ca. 1 At.% Au- bzw. Ag-Zusätze. Die Anisotropie wird also zunächst erniedrigt (im Bereich $a < 1$), dann jedoch erhöht. Da der Bereich, in dem Erniedrigung eintritt, jedoch nur etwa 0,2 At.% Zusätze umfaßt, kann man sagen, daß durch Mischkristallbildung im System Ag-Au die Anisotropie erhöht wird. Für eine Legierung des Systems Ag-Cu erhalten Templeton [27] sowie King-Smith [26] hingegen $a \approx 0{,}4$. Daraus kann man folgern, daß die Größe a zwar anwächst, jedoch kleiner als 1 bleibt; dies würde bedeuten, daß die Anisotropie in diesem System durch Mischkristallbildung erniedrigt wird.

Bedingung für die Formel (3c) war, daß τ in jedem Band konstant bleibt. Dies würde gleiche Streuzeit τ sowohl für die Elektronen am Bauch der Fermifläche, wie auch für die nichtlöcherartigen Zustände an den Hälsen voraussetzen; denn diese beiden Arten von Ladungsträgern gehören zu einem Band, dem Elektronenband. Da die Meßergebnisse jedoch zeigen, daß $\tau_n \neq \tau_\beta$, muß man die Verschiedenartigkeit von τ innerhalb dieses Elektronenbandes berücksichtigen. Den nichtlöcherartigen Zuständen am Hals ist demnach die Streuzeit τ_n, den Elektronen des Fermikörpers die Streuzeit τ_β zuzuordnen, die Löcher besitzen einheitlich die Streuzeit τ_n.

Für die Konstanten A_1 und C_1 (siehe Formel 5a und b) ergibt sich nach der Schwarz'schen Ungleichung $A_1, C_1 > 1$ und außerdem $C_1 > A_1^2$. Da τ im Löcherband iso-

trop ist, gilt $A_2 = C_2 = 1$. Formel (4b) vereinfacht sich dann zu:

$$\overline{B} = \frac{1}{e^2 n_1^2} \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)^3 \cdot \left(\frac{\sigma_2}{\sigma}\right) \cdot \left\{ (C_1 - A_1)^2 \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + C_1 + 2A_1 \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{n_1}{n_2}\right)^2 \right\} \quad (17)$$

Durch anisotrope Streuung wird die magn. Widerstandsänderung $\overline{B}$ nach Formel (17) gegenüber dem isotropen Fall ($A_1 = C_1 = 1$) erhöht. Je größer die Anisotropie der Streuung, umso stärker wird $\overline{B}$ vergrößert, dies bedeutet eine Abweichung von der Kohlerregel.

6.3.2. Berechnung der Anisotropiefaktoren der Relaxationszeit im Elektronenband

Um quantitative Aussagen über die Größe der Anisotropiefaktoren A_1 und C_1 zu erhalten, müßte man die Änderung von τ über die gesamte Fermifläche kennen; Dann könnte man die erforderlichen Mittelwerte $\langle \tau \rangle^2$, $\langle \tau^2 \rangle$, $\langle \tau \rangle^3$ und $\langle \tau^3 \rangle$ ausrechnen. Um einen ungefähren Wert der Konstanten A_1 und C_1 zu gewinnen, kann man ähnlich wie bei der Ableitung des Zweibandmodells vorgehen. Man unterteilt die Funktion $\tau(k)$ im Elektronenband in zwei Bereiche mit τ_B = konstant und τ_n = konstant. Das Integral zur Bestimmung der Mittelwerte geht in eine Summe von zwei Integralen über. Die konstanten Relaxationszeiten τ_n bzw. τ_B lassen sich vor die Integrale ziehen, und die Integration über dS ergibt die Teiloberflächen der Fermifläche. S_{1B} bedeutet denjenigen Teil des Elektronenbandes, der von den Bauchelektronen eingenommen wird, S_{1n} bedeutet die Oberfläche der nichtlöcherartigen Zustände an den Hälsen. Es ergibt sich mit den Abkürzungen $a = \tau_n / \tau_B$ und $b = S_{1n}/S_{1B}$ und $S = S_{1B}+S_{1n}$:

$$\int_S \tau \, dS = \int_{S_{1B}} \tau_B \, dS + \int_{S_{1n}} \tau_n \, dS = \tau_n \cdot S_{1n} + \tau_B \cdot S_{1B} = \tau_B \cdot S_{1B}(1 + ab) \quad (18)$$

daraus erhält man:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_B \cdot S_{1B}(1+ab)}{S} \qquad (19)$$

weiter kann man schreiben:

$$\int_S \tau^2 dS = \tau_B^2 \cdot S_{1B} + \tau_n^2 \cdot S_{1n} = \tau_B^2 \cdot S_{1B}(1+a^2 b)$$

womit man erhält:

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\tau_B^2 \cdot S_{1B}(1+a^2 b)}{S} \qquad (20)$$

Die Konstante A_1 errechnet sich dann zu:

$$A_1 = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} = \frac{\tau_B^2 \cdot S_{1B}(1+a^2 b)}{S} \cdot \frac{S^2}{\tau_B^2 \cdot S_{1B}(1+ab)^2} \qquad (21)$$

$$= \frac{(1+a^2 b)}{(1+ab)^2} \cdot \frac{S}{S_{1B}} = \frac{(1+a^2 b)}{(1+ab)^2} \cdot (1+b)$$

Für die Konstante C_1 ergibt sich mit:

$$\langle \tau^3 \rangle = \frac{\tau_B^3 \cdot S_{1B} + \tau_n^3 \cdot S_{1n}}{S} = \frac{\tau_B^3 \cdot S_{1B}}{S} \cdot (1+a^3 b) \qquad (22)$$

$$C_1 = \frac{\langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau \rangle^3} = \frac{\tau_B^3 \cdot S_{1B}(1+a^3 b)}{S} \cdot \frac{S^3}{\tau_B^3 \cdot S_{1B}^3 (1+ab)^3} = \frac{(1+a^3 b)}{(1+ab)^3} \cdot (1+b)^2 \qquad (23)$$

Will man die Konstanten A_1 und C_1 berechnen, so muß man über die Quotienten a und b nähere Angaben machen.

Das Verhältnis $b = S_{1n}/S_{1B}$ kann man aus der Fermifläche abschätzen. Mit den Bezeichnungen der Darstellung Seite 41 ergibt sich :

$$\frac{S_{1n}}{S_{1B}} = \frac{\ell}{3} \cdot \rho \cdot \frac{r_2 + r_1}{k_F^2 - 2(r_0^2 + h^2)} \qquad (24)$$

mit l = 4, wenn sich 1/3 der Halselektronen löcherartig verhalten und l = 5 bei 1/6 der Halselektronen. Mit den Werten, die man aus der Fermifläche von Roaf erhält, ergeben sich für b die Werte, die in Tabelle 9 enthalten sind.

Tabelle 9

Cu	Ag	Au	
0,168	0,184	0,21	für l = 4
0,21	0,23	0,26	für l = 5

Über die daraufhin noch frei verfügbare Größe a kann man zunächst nur wenig aussagen. Man weiß, daß für Ag-Au-Legierungen $a > 1$, wie es die Messungen von Templeton und King-Smith ergeben. Man kann deshalb a so wählen, daß die nach (17) berechneten Werte für die magn. Widerstandsänderung $\overline{B}$ mit den gemessenen übereinstimmen. Im nächsten Kapitel soll dann gezeigt werden, daß dieses Vorgehen der Wahl von a sinnvoll und nach den bisher vorliegenden Ergebnissen über die Relaxationszeiten τ_n und τ_b [26-31] gerechtfertigt ist.

Abb. 33 enthält die berechneten Werte für σ_2/σ_1 mit den so angeglichenen Parametern a(c). Die Rechnung wurde für Raum- und Stickstofftemperatur für beide Modelle durchgeführt. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten nimmt mit steigender Konzentration und fallender Temperatur zu. Man kann sagen, daß etwa 5 bis 20% Löcherleitung bei den Edelmetallen bzw. dem Legierungssystem Ag-Au vorliegt. Die Löcherleitung hat sich gegenüber dem isotropen Modell (Ergebnisse der Tabelle 8) erhöht.

Die Werte für a(c) sind ebenfalls in Abb. 33 als Funktion der Konzentration dargestellt. Man sieht, daß man nach Aufteilung von Ziman (Modell 1) für a(c) höhere Werte benötigt, als bei der Aufteilung nach Modell 2.

Wie aus Abb. 33 hervorgeht, zeigt a(c) ein dem Halleffekt oder dem spez. el. Widerstand und dem Koeffizienten $\overline{B}$ qualitativ ähnlichen Kurvenverlauf. Für Stickstofftemperatur muß man a(c) größer als bei Zimmertemperatur wählen, um Angleichung der berechneten mit den gemessenen $\overline{B}$-Werten zu erzielen.

Die Anisotropiefaktoren A_1 und C_1 ergeben analoge Kurven, A_1 variiert zwischen 1 und2, C_1 zwischen 1 und 6.

6.4. Deutung der Meßergebnisse mit Hilfe des anisotropen Zweibandmodells

6.4.1. Abhängigkeit der Konstanten $\overline{B}$ von der Konzentration und der Temperatur

Um Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten für $\overline{B}$ zu erzielen, wurde in 6.3.2. eine zunächst willkürliche Annahme über die Anisotropie der Streuung d.h. über das Verhältnis $a = \tau_n/\tau_\beta$ gemacht. Der Parameter a kennzeichnet das verschiedenartige Streuverhalten der Hals- und Bauchelektronen, das im folgenden diskutiert werden soll.

Zunächst soll der Parameter a bei RT und ST behandelt werden. Bei hohen Temperaturen ($T > \Theta$, Θ = Debytemperatur; $\Theta_{Ag} = 215^\circ K$; $\Theta_{Au} = 170^\circ K$) kann man annehmen, daß alle Gitterschwingungen angeregt sind. Die Elektronen werden an den Phononen demzufolge fast isotrop gestreut [36]. Dies bedeutet, daß die Relaxationszeit der Elektronen unabhängig von der Raumrichtung über die ganze Fermifläche wird, und es gilt somit $a \approx 1$. Dugdale und Basinski erhalten a = 1 für Silber und a = 1,2 für Gold, wie schon erwähnt. Unsere Ergebnisse sind 1,3 für Silber und 1,5 für Gold bei Raumtemperatur, was bei diesen Metallen auch bei RT für eine noch schwach anisotrope Phononenstreuung spricht.

Im Stickstoffbad ($T<\Theta$) sollte die Phononenstreuung stärker richtungsabhängig als bei Raumtemperatur sein. Nimmt man an, daß bei ST a noch > 1 ist, so ergibt sich $a_{ST} > a_{RT}$. In unserem Fall erhielten wir $a = 1{,}6$ für Silber und $a = 1{,}5$ für Gold. Bei noch tieferen Temperaturen ist mit einer Zunahme der Anisotropie der Streuung zu rechnen. Dabei muß die Frage offen gelassen werden, ob dadurch $a > 1$ oder $a < 1$ wird; in beiden Fällen würde der Koeffizient $\bar{B}$ gegenüber dem isotropen Fall $a = 1$ erhöht werden.

Nach Ziman [36] sollen die Bauchelektronen hauptsächlich s-Wellencharakter, die Halselektronen jedoch p-Wellencharakter besitzen. Dies bedeutet, daß die Bauchelektronen ihre größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der Gitterbausteine haben, die Halselektronen jedoch zwischen den Atomen.* Mit diesen Ergebnissen von Ziman werden wir im folgenden das Verhalten des Parameters a und damit auch unserer experimentellen $\bar{B}$-Werte erklären. Je nach dem man das Verhalten der Hals- oder der Bauchelektronen durch die verschiedenen Einflußmöglichkeiten (c, T, α) verändert, wird man unterschiedliche Veränderung von $\bar{B}$ erhalten.

Im System Ag-Au hat man keine weitreichenden Veränderungen durch die Mischkristallbildung, da Silber und Gold gleiche Valenz und gleiches Atomvolumen besitzen. Durch Legierungsbildung wird demnach die Streuzeit τ_B stark, die Streuzeit τ_n hingegen kaum verändert. Mit diesen Annahmen läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Größe a untersuchen. Für die Streuzeit $\bar{\tau}_B$ kann man schreiben:

$$\frac{1}{\bar{\tau}_B} = \frac{1}{\bar{\tau}_{Bc}} + \frac{1}{\tau_{B0}} \quad \text{oder} \quad \bar{\tau}_B = \frac{\bar{\tau}_{Bc}}{1 + \frac{\bar{\tau}_{Bc}}{\tau_{B0}}} \tag{25a}$$

* Mit dieser Annahme konnten King-Smith [26], Templeton u.a. [27] sowie Shoenberg [40] ihre Ergebnisse aus dem de Haas-van-Alphen-Effekt deuten. Ebenso erklären Dugdale und Basinski [39] sowie Lengeler [38] ihre Ergebnisse aus Untersuchungen zur Matthiessenregel und Lengeler die longitudinale magn. Widerstandsänderung an schwach legiertem und kaltverformten, sowie mit Neutronen bestrahltem Kupfer.

τ_{Bc} Streuzeit der Elektronen am Bauch, durch Fremdatome bedingt

τ_{Bo} Streuzeit der Elektronen am Bauch, durch Gitterschwingungen bedingt

Ohne Berücksichtigung der Löcherleitung, kann man in etwa schreiben:

$$\varrho = \varrho_o + \varrho_c = \frac{m}{e^2 n \cdot \tau_B} = K^* \cdot \frac{1}{\tau_B} \qquad (25b)$$

und mit (25a):

$$\varrho_{rein} + \varrho_{Rest} = K^* \cdot \left(\frac{1}{\tau_{Bc}} + \frac{1}{\tau_{Bo}} \right)$$

Daraus erhält man:

$$\varrho_{rein} = K^* \cdot \frac{1}{\tau_{Bo}} \qquad \text{und} \qquad \varrho_{Rest} = K^* \cdot \frac{1}{\tau_{Bc}} \qquad (25c)$$

Damit läßt sich (25a) umformen zu:

$$\tau_B = \frac{K^*}{\varrho_{Rest}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varrho_{rein}}{\varrho_{Rest}}} \qquad (25d)$$

Für höhere Konzentrationen ($0{,}2 < c < 0{,}8$ bei RT) gilt $\varrho_{rein} / \varrho_{Rest} < 0{,}3$, so daß man näherungsweise setzen kann:

$$\tau_B \sim \frac{1}{\varrho_{Rest}}$$

Im Stickstoffbad gilt diese Vereinfachung fast für den gesamten Konzentrationsbereich, da hier gilt $\varrho_{rein} \ll \varrho_{Rest}$. Verwendet man die Nordheimregel, so erhält man schließlich

$$\tau_B \sim c(1-c) \qquad (25e)$$

Nimmt man an, daß τ_n in erster Näherung konstant ist, so ergibt sich der Anisotropiefaktor a als Funktion der Kon-

zentration zu:

$$a(c) \sim c(1-c) \qquad (25f)$$

Zur Abschätzung des Maximums von a bei mittleren Konzentrationen und Raumtemperatur diene die folgende Betrachtung: bei RT hat man im System Ag-Au für eine Legierung mit 50 At.% ein Widerstandsverhältnis $\left(\rho_{Rest} / \rho_{rein}\right)_{RT}$ von 4 bis 6, je nach dem man sich auf Gold oder Silber bezieht. Die Relaxationszeit τ_{B50} für diese Legierung ergibt sich mit (25d): $\tau_{B50} = \tau_{B0}/7$ für Silber und $\tau_{B50} = \tau_{B0}/5$ für Gold. Da wir τ_n konzentrationsunabhängig angenommen haben, erhalten wir, daß die Konstante a für die betrachtete Legierung um den Faktor 5 bzw. 7 über dem Wert für Gold bzw. Silber liegen sollte. Nach Abb. 33 steigt der Wert für a, der benutzt wurde zum Angleichen der berechneten Werte an die Meßergebnisse bei RT, nur um etwa den Faktor 1,8 bzw. 2,0 bezogen auf Silber an.

Im Stickstoffbad sollte der Wert von a für die Legierung mit 50 At.% sogar um den Faktor 20 bis 30 über dem Wert für Gold bzw. Silber liegen. Nach Abb. 33 ergibt sich jedoch nur etwa der Wert 3. Aus dem Unterschied zwischen den erwarteten und tatsächlich erhaltenen Werten für a kann man folgern, daß die Fremdatomstreuung auch noch die Halselektronen beeinflußen muß. Die Annahme, daß τ_n nicht von der Konzentration abhängt und die zu (25f) führte, gilt deshalb nur in erster Näherung.

Um die Temperaturabhängigkeit der Konstanten a und damit auch die der Widerstandsänderung $\overline{B}$ zu erfassen, kann man wiederum in erster Näherung schreiben: τ_β = cte. und $\tau_n \sim 1/T$. Damit ergibt sich

$$a(T) \sim 1/T \qquad (25g)$$

Dabei nimmt man an, daß die Fremdatomstreuung τ_β temperaturunabhängig ist. Mit (25e und 25f) erhält man für die

Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit:

$$a(c,T) \sim \frac{c(1-c)}{T} \qquad (26)$$

Wie man aus der Abb. 33a ersieht, gilt die Annahme $a \sim c(1-c)$ recht gut. Die Stickstoffwerte liegen höher als die Werte für Raumtemperatur, so daß ebenfalls $a \sim 1/T$ qualitativ bestätigt ist.

Im folgenden soll das Verhalten von a im Stickstoffbad im Vergleich zu Raumtemperatur für eine Legierung mit 50At.% untersucht werden. Das Widerstandsverhältnis $\varrho_{24°C} / \varrho_{-196°C}$ beträgt für Silber 5,5 und für Gold 4,9. Nimmt man an, daß die Halselektronen von den Fremdatomen in erster Näherung nicht beeinflußt werden, so folgt mit $\tau_n \sim 1/\varrho_{rein}$, daß τ_n im Stickstoffbad etwa um den Faktor 4,9 bis 5,5 über den Raumtemperaturwerten liegt. Die Streuzeit der Elektronen am Bauch des Fermikörpers nimmt ebenfalls zu, jedoch sehr viel weniger, für eine Legierung mit 50At.% nur etwa um den Faktor 1,2, da der Anteil der Gitterstreuung an τ_B im Stickstoffbad gegenüber Zimmertemperatur abgenommen hat, wie der Vergleich der Widerstandskurve für beide Temperaturen in Abb. 7 ergibt. Die Größe a sollte sich demgemäß um den Faktor 4,3 im Stickstoffbad im Vergleich zu Raumtemperatur erhöhen. Nach Abb. 33a ergibt sich jedoch nur der Faktor 1,7 (Mittelwert aus Modell 1 und 2) für die Legierung mit 50At.%. Aus diesem Unterschied kann man ebenso wie im Falle der Konzentrationsabhängigkeit folgern, daß die Fremdatomstreuung auch die Halselektronen erfaßt, was zu einer Verringerung von τ_n und damit von a gegenüber der Annahme führt, daß die Halselektronen überhaupt nicht beeinflußt werden.

Diese Betrachtung kann man auf die übrigen Legierungen ausdehnen, um damit den quantitativ verschiedenen Einfluß der Temperatur auf die Größe $\overline{B}$ für alle Konzentrationen zu deuten (siehe Quotient $\overline{B}_{-196°C} / \overline{B}_{+24°C}$ in Abb. 15). Bildet

man den Quotienten $V = a_{ST}/a_{RT} = \frac{\tau_{nST}}{\tau_{BST}} \Big/ \frac{\tau_{nRT}}{\tau_{BRT}}$

so kann man mit $\tau_{BRT}/\tau_{BST} \approx \varrho_{ST}/\varrho_{RT}$ schreiben:

$$V = \frac{\tau_{nST}}{\tau_{nRT}} \cdot \frac{\varrho_{ST}}{\varrho_{RT}} \qquad (27)$$

Da in erster Näherung für alle Konzentrationen $\tau_{nST} = \tau_{nRT} \cdot cte.$ gilt, erhält man damit:

$$V = \frac{a_{ST}}{a_{RT}} = \frac{\varrho_{ST}}{\varrho_{RT}} \cdot constant \qquad (27a)$$

Diese Größe V ist in Abb. 34a (gestrichelte Kurve) als Funktion der Konzentration gemäß (27a) dargestellt. Man erhält eine nach oben durchgebogene Kurve. Dies würde bedeuten, daß der Einfluß der Temperatur auf die Anisotropiekonstante a und damit auf $\bar{B}$ bei mittleren Konzentrationen am größten wäre. Wie aus Abb. 15 ersichtlich, hat man jedoch einen maximalen Temperatureinfluß bei Konzentrationen von 5 bis 20At.% Au. Dieses Maximum ist am deutlichsten ausgeprägt für die geglühten Proben.

Aus den vorhergehenden Ausführungen ergibt sich, daß die Streuung an den Halselektronen nicht ganz unabhängig von der Fremdatomkonzentration ist. Daraus folgt, daß der Quotient τ_{nST}/τ_{nRT} konzentrationsabhängig sein muß. Das Verhältnis wird neben den Randwerten für Silber und Gold ein Minimum bei mittleren Konzentrationen haben. Man wird eine Kurve ähnlich der Nordheimregel erhalten. Das Minimum hängt davon ab, wie stark die Halselektronen im Vergleich zu den Bauchelektronen durch Fremdatome gestreut werden.

In Abb. 34a ist der Verlauf des Quotienten τ_{nST}/τ_{nRT} als Funktion der Konzentration unter der Annahme eines Betrages von 2 für das Minimum eingezeichnet (durchgezogene Kurve). Der Verlauf von V ergibt sich nach (27) aus der Multiplikation der Kurven für τ_{nST}/τ_{nRT} und $\varrho_{ST}/\varrho_{RT}$. Die so erhaltene Kurve hat neben den Tiefst-

werten für die reinen Komponenten ein Minimum bei mittleren Konzentrationen und ein stark ausgeprägtes Maximum im Bereich zwischen 5 und 15 At.% Au.

Um den Einfluß einer Veränderung von a auf $\overline{B}$ zu erhalten, müßte man für alle Konzentrationen die Funktion $f = \overline{B}(a)$ berechnen. Bei der Angleichung der berechneten Werte von $\overline{B}$ gemäß Kapitel 6.3.2. an die Meßwerte, wurde der Parameter a vom Wert 1 aufwärts so lange variiert, bis die gewünschte Übereinstimmung erzielt wurde. In Abb. 34b sind die Ergebnisse für fünf verschiedene Konzentrationen dargestellt. Es zeigt sich, daß die Konstante $\overline{B}$ auf der Silberseite stärker von a abhängt, als auf der Goldseite. Bei mittleren Konzentrationen ist die Abhängigkeit am geringsten. Wendet man dieses Ergebnis auf die Abb. 34a an, so ergibt sich folgendes: der Verlauf von $\overline{B}_{-196°C}/\overline{B}_{+24°C}$ als Funktion der Konzentration zeigt einen ähnlichen Verlauf wie V, das Maximum von V auf der Silberseite wird jedoch noch erhöht, das Minimum bei mittleren Konzentrationen weiter erniedrigt, und das oben noch nicht erwähnte Maximum auf der Goldseite erhöht, jedoch schwächer als auf der Silberseite. Damit ergibt sich qualitativ ein mit dem Experiment befriedigend übereinstimmender Verlauf für obigen Quotienten.

6.4.2. Abhängigkeit der Konstanten $\overline{B}$ von der Verformung im Zusammenhang mit Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von $\overline{B}$

Im vorigen Kapitel wurde angenommen, daß die Elektronen an den Hälsen der Fermifläche p-Wellencharakter haben mit der Hauptaufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen. Alle Vorgänge, die sich zwischen den Gitterbausteinen abspielen, werden demzufolge die Halselektronen mehr beeinflussen als die Bauchelektronen. Dies schließt auch King-Smith [26] aus Messungen des de Haas-van-Alphen-Effektes an verformten reinen Metallen. Aus Tieftemperaturuntersuchungen

zur Matthiessenregel bei Legierungen und reinen Metallen finden Dugdale und Basinski [30] für Versetzungen den Wert $\tau_n/\tau_\beta = 0{,}2$ in Kupfer und Silber. Böning und Mitarbeiter[37] schließen aus der Messung der longitudinalen Widerstandsänderung von neutronenbestrahltem Kupfer ebenfalls auf eine stärkere Abnahme von τ_n als von τ_β. Aus Abweichungen von der Matthiessenregel erhält Lengeler [38] $\tau_n/\tau_\beta = 0{,}11$ für Versetzungen in Kupfer.

Durch Kaltverformung gelangen neben anderen Gitterfehlern vor allem Versetzungen ins Material. Diese Versetzungen vermindern die anisotrope Streuung der Elektronen in den Legierungen auf folgende Art: die Streuzeit τ_β bleibt bei Versetzungen in etwa konstant, die Streuzeit τ_n nimmt jedoch ab, so daß der Quotient $a = \tau_n/\tau_\beta$, der nach Ausweis von Abb.33 für die unverformten Proben zwischen 1,5 und 6 lag, stark vermindert wird. Die magn. Widerstandsänderung wird daher für alle Konzentrationen und für alle Temperaturen durch Kaltverformung erniedrigt, so lange $a > 1$ bleibt, wobei die Erniedrigung von a bzw. $\overline{B}$ vom Kaltverformungsgrad, der Temperatur und der Legierungskonzentration abhängig ist, wie aus den Abb. 14 und 15 hervorgeht. Ist $a < 1$, so wird durch Verformung a noch erniedrigt, dies bedeutet aber eine noch stärkere Anisotropie der Relaxationszeit. Die magn. Widerstandsänderung $\overline{B}$ kann also in diesem Falle durch Kaltverformung erhöht werden.

Je stärker die Kaltverformung, um so mehr wird τ_n erniedrigt und demgemäß wird das Verhältnis τ_{nST}/τ_{nRT} kleiner, weil der temperaturunabhängige Anteil der Streuung durch Versetzungen bei ST sich stärker auswirkt als bei RT. In Abb. 34 hätte man statt der durchgezogenen Kurve für τ_{nST}/τ_{nRT} eine Kurve zu zeichnen, die für alle Konzentrationen unter der ersteren liegt. Bildet man das Produkt aus dieser neuen und der Kurve für ρ_{ST}/ρ_{RT} gemäß (27), so erhielte man wieder eine ähnliche Kurve für die Größe V wie für das unverformte Material; die so erhaltene Kurve würde insgesamt tiefer liegen ohne Veränderung des charakteristischen Verlaufes von V. Dies bedeutet, daß die Temperatur-

und Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{B}$ mit steigendem Kaltverformungsgrad zurückgeht, wie es auch experimentell gefunden wurde.

Um den Einfluß einer Kaltverformung bei verschiedenen Temperaturen zu deuten, kann man den Quotienten $a_{geglüht}/a_{verformt}$ bilden. Es ergibt sich:

$$a_{geglüht}/a_{verformt} = \frac{\tau_{n\ geglüht}}{\tau_{B\ geglüht}} \Big/ \frac{\tau_{n\ verformt}}{\tau_{B\ verformt}} = \frac{\tau_{n\ gegl.}}{\tau_{B\ gegl.}} \cdot \frac{\tau_{B\ verf.}}{\tau_{n\ verf.}}$$

und mit $\tau_{Bverformt} \approx \tau_{Bgeglüht}$ erhält man:

$$a_{geglüht}/a_{verformt} \approx \tau_{n\ geglüht}/\tau_{n\ verformt} \qquad (28)$$

weiter gilt:

$$\frac{1}{\tau_{n\ verformt}} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_v} + \frac{1}{\tau_c} \qquad \frac{1}{\tau_{n\ geglüht}} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_c} \qquad (29)$$

τ_p Streuzeit durch Phononen
τ_v Streuzeit durch Versetzungen
τ_c Streuzeit durch Legierungskonzentration

Die Streuzeiten τ_v und τ_c gelten entsprechend der Matthiessenregel als temperaturunabhängig; bei hohen Temperaturen überwiegt τ_p und dadurch geht der Einfluß der Versetzungen mit der Temperatur zurück; aus (29) ergibt sich $\tau_{n\,verformt} < \tau_{n\,geglüht}$, der Quotient (28) wird mit ansteigender Temperatur kleiner und nähert sich dem Wert 1. Der Einfluß einer Kaltverformung auf die magn. Widerstandsänderung $\bar{B}$ wird also mit steigender Temperatur abnehmen. Dies bestätigen die Ergebnisse der Abb. 12 und 14 (in Abb.12 ist zwar der Koeffizient B aufgetragen, aber da sich ϱ durch Verformung kaum ändert bei diesen Legierungen, gilt das vorhergesagte auch für $\bar{B}$). Bei Temperaturen oberhalb +80°C fällt der Einfluß der Kaltverformung in die Meßfehlergrenze.

6.4.3. Abhängigkeit der Konstanten $\overline{B}$ von der Konzentration, der Temperatur und der Ausscheidung im System Ag-Cu

Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Systemen (siehe Abb.35) wird die Konstante $\overline{B}$ im System Ag-Cu mit zunehmender Fremdatomkonzentration gegenüber den reinen Komponenten - wenn auch geringfügig - erniedrigt und zwar sowohl bei ST als auch bei RT sowie auch im verformten und angelassenen Zustand. Dieses Verhalten läßt sich ebenfalls mit dem Modell der anisotropen Streuung deuten. Das experimentelle Ergebnis führt zu dem Schluß, daß die Streuung in diesem System durch Legierungsbildung isotroper wird. Da für sprechen auch Untersuchungen an einer Silberprobe mit 0,2 At.% Cu von Templeton und Mitarbeitern [27] bei Heliumtemperatur, wonach das Verhältnis τ_n/τ_s für diese Legierung kleiner ist, als für das reine Silber. Dadurch wird die Konstante a, die für Silber den Wert 1,35 bis 1,9 hat, durch Legierungsbildung erniedrigt und damit auch die Konstante $\overline{B}$.

Wie im Abschnitt 3.2. bereits erwähnt wurde, bewirkt im System Cu-Ag die durch Fremdatomzusatz hervorgerufene Verzerrung des Grundgitters in der Umgebung der größeren Fremdatome eine örtliche Änderung der Atomabstände, die sich über mehrere Gitterabstände erstrecken kann. Da man Versetzungen ebenfalls als örtliche Änderung der Gitterkonstanten um die Versetzungslinie herum deuten kann, ist es verständlich, daß beide Effekte - Legierungsbildung im System Ag-Cu und Kaltverformung im System Ag-Au - die gleiche Wirkung haben, nämlich erhöhte Streuung der Halselektronen und damit Erniedrigung von $\overline{B}$.

Die Leitfähigkeit der Bauchelektronen wird mit der Legierungskonzentration weniger abnehmen als z.B. im System Ag-Au. Da die Halselektronen wenig zur Leitfähigkeit beitragen, wird man eine geringere Widerstandserhöhung pro At.% gelöstes Silber in Kupfer bzw. umgekehrt haben als in den Systemen Ag-Au oder Cu-Au. Nach 5.2.1. beträgt dieser Widerstandsanstieg $0{,}34 \cdot 10^{-6} \Omega$ cm pro At.% Au in Silber

und $0{,}2 \cdot 10^{-6}\,\Omega$ cm pro At.% Cu in Silber.

Da die Konstante $\overline{B}$ nach Aussage der Abb. 21 bis 23 ab etwa 2 At.% Fremdatomzusatz unabhängig von der Konzentration ist, wird sich demgemäß das Streuverhalten der Elektronen nicht mehr wesentlich ändern. Die Zunahme von $\overline{B}$ infolge von Ausscheidungen erklärt sich dadurch, daß die Mischkristallbildung durch Ausscheidungsvorgänge rückgängig gemacht wird und $\overline{B}$ sich deshalb den Werten für die reinen Komponenten nähert.

6.5. Berechnung des Verhältnisses m_n^*/m_B^* für die Edelmetalle und das System Ag-Au

Für die Leitfähigkeit ergab sich nach (3a) $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$

σ_1 bedeutet die Leitfähgikeit der Elektronen, die wiederum eine Summe aus dem Beitrag der Bauchelektronen und den nichtlöcherartigen Zuständen an den Hälsen darstellt. Die Elektronen des Fermikörpers besitzen die effektive Masse m_B^*, die Streuzeit τ_B und die Ladungsträgerkonzentration n_{1B}; die Elektronen an den Hälsen haben die effektive Masse m_B^*, die Streuzeit τ_n und die Ladungsträgerkonzentration n_{1n}, wobei $n_1 = n_{1n} + n_{1B}$. Den löcherartigen Zuständen an den Hälsen ordnen wir die Masse m_n^*, die Streuzeit τ_n und die Ladungsträgerkonzentration n_2 zu. Mit (2a) ergibt sich dann für die einzelnen Leitfähigkeiten:

$$\sigma_1 = e^2 \left[\frac{\tau_B \cdot n_{1B}}{m_B^*} + \frac{\tau_n \cdot n_{1n}}{m_B^*} \right]$$

$$\sigma_2 = e^2 \cdot \frac{\tau_n \cdot n_2}{m_n^*} \qquad (30)$$

und daraus erhält man:

$$\frac{m_n^*}{m_B^*} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{1}{\left[l + \frac{n_1/n_2 - l}{\alpha} \right]} \qquad \text{mit } l = \frac{n_{1n}}{n_2} \qquad (31)$$

Setzt man a = 1 (isotropes Zweibandmodell) so vereinfacht sich (31) zu:

$$\frac{m_n^*}{m_B^*} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{n_2}{n_1} \qquad (32)$$

Da man die Werte für σ_1/σ_2 und n_1/n_2 und a für alle Konzentrationen bei Raum- und Stickstofftemperatur kennt, läßt sich nach (31) bzw. (32) das Verhältnis der effektiven Massen bestimmen. Die Zyklotronmassen m_n^* von Silber und Gold sind bekannt (siehe Abb.31), ebenfalls die Massen m_B^* aus Messungen von Stern und Mitarbeitern [21] sowie von Shoenberg [33]. Man erhält daraus das Verhältnis m_n^*/m_B^* für Silber zu 0,38 bis 0,42 und für Gold zu 0,27 bis 0,34.

Nimmt man an, daß die effektive Masse der Elektronen auf jeder einzelnen Bahn senkrecht zum Magnetfeld konstant ist (Kreisbahn), so kann man die Zyklotronresonanzmasse mit der hier benutzten effektiven Masse vergleichen.

Man erwartet, daß sich die effektive Masse der Elektronen im Legierungssystem Ag-Au linear mit der Konzentration ändern wird, da die Fermifläche stetig von Silber zu Gold variiert. Außerdem sollte das Verhältnis m_n^*/m_B^* temperaturunabhängig sein, da sich die Fermifläche in erster Näherung nicht mit der Temperatur ändert; auch kann man von einer Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur absehen.

Die Tabelle 10 enthält die berechneten Werte bei Raum- und Stickstofftemperatur unter der Annahme einer isotropen Relaxationszeit. Für 1 = n_{1n}/n_2 ergibt sich der Wert 2, wenn man die Aufteilung der Ladungsträger nach Ziman (Modell 1) vornimmt und der Wert 5 nach dem zweiten Modell.

Tabelle 10 m_n^*/m_B^* isotropes Modell, a = 1

	l = 2		l = 5	
	RT	ST	RT	ST
100 Ag	0,46	0,50	0,29	0,34
10 Au	0,41	0,32	0,26	0,21
20 Au	0,35	0,28	0,23	0,18
40 Au	0,31	0,24	0,17	0,17
60 Au	0,35	0,25	0,19	0,165
80 Au	0,35	0,25	0,22	0,18
100 Au	0,34	0,34	0,22	0,22

Wie man aus Tabelle 10 ersieht, liefert das isotrope Modell wie erwartet $m_n^*/m_B^* < 1$ für alle Konzentrationen, sowie $(m_n^*/m_B^*)_{Ag} > (m_n^*/m_B^*)_{Au}$ in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten Untersuchungen obiger Autoren. Das Verhältnis der effektiven Massen verläuft jedoch nicht linear mit der Konzentration, sondern zeigt ein Minimum bei mittleren Konzentrationen, was recht unwahrscheinlich ist. Ebenfalls ändert sich der berechnete Wert mit der Temperatur, die Stickstoffwerte liegen fast immer niedriger. Daß die mit l = 2 berechneten Werte größer als die mit l = 5 erhaltenen sind, ergibt sich wie folgt: verhalten sich 1/3 der Halselektronen wie Löcher (Modell 1, l = 2), so entspricht dies im zweiten Modell einem Kegel für alle günstigen Magnetfeldrichtungen, der einen größeren Öffnungswinkel als 60° besitzt. Ein Winkel von 60° wurde im Modell 2 (l = 5, 1/6 der Halselektronen) benutzt. Wird der Öffnungswinkel $\varphi > 60^\circ$, so werden zunehmend Körperbahnen mit $m^* > 1$ erfaßt, die dann m_n^* vergrößern (siehe Abb. 36a). Insofern bestätigt dieses Ergebnis ebenfalls unsere Modellvorstellung der elektronischen Struktur der Edelmetalle.

In Tabelle 11 sind die Werte für m_n^*/m_B^*, wie sie aus dem anisotropen Modell gemäß (31) erhalten wurden, dargestellt.

Tabelle 11 m_n^*/m_B^* anisotropes Modell, $a \neq 1$

	l = 2		l = 5	
	RT	ST	RT	ST
100 Ag	0,70	0,70	0,40	0,41
20 Au	0,65	0,64	0,38	0,37
40 Au	0,64	0,67	0,38	0,37
60 Au	0,62	0,65	0,36	0,37
80 Au	0,61	0,63	0,36	0,36
100 Au	0,59	0,59	0,30	0,32

Das anisotrope Modell liefert fast temperaturunabhängige Werte für den Quotienten der effektiven Massen, wie man es auch erwartet hat. Die Abhängigkeit von der Konzentration verläuft fast linear von Silber zu Gold, wobei l = 2 etwas bessere Werte liefert als l = 5. Das Verhältnis der effektiven Massen nach Shoenberg und Stern bzw. Joseph und Thorsen ist kleiner als das von uns berechnete. Die Zyklotronmasse m_n^* ergibt sich, wenn H in $\langle 111 \rangle$-Richtung zeigt. Weicht das Magnetfeld von dieser Richtung ab, so liefern diese Bahnen höhere Werte für den Quotienten m_n^*/m_B^*. Da wir in unseren Berechnungen mit l = 2 bzw. l = 5 auch noch andere Bahnen berücksichtigen, sind die von uns erhaltenen höheren Werte für den Quotienten verständlich.

Die Ergebnisse für den Quotienten der effektiven Masse zeigen, daß der Leitungsmechanismus in den Edelmetallen bzw. dem Legierungssystem Ag-Au gut durch die Annahme von 2 Arten von Ladungsträgern beschrieben werden kann. Die Berücksichtigung der Anisotropie der Streuung im Band der elektronenartigen Ladungsträger liefert dabei bessere Ergebnisse als das isotrope Modell, das eine konstante Streuzeit in jedem Band annimmt.

7. Zusammenfassung

Zur Messung der transversalen magnetischen Widerstandsänderung wurde eine Apparatur entwickelt, die es erlaubt, relative Widerstandsänderungen $\Delta R/R$ in der Größenordnung von 10^{-6} zu messen. Die Temperatur konnte im Bereich $-50^{\circ}C < T < +150^{\circ}C$ kontinuierlich mit einer Konstanz von z.T. besser als $\pm 0{,}002^{\circ}C$ eingestellt werden.

Der spez. el. Widerstand sowie die magn. Widerstandsänderung wurden in Abhängigkeit vom Magnetfeld im Stickstoffbad, sowie im erwähnten Temperaturbereich an 11 Silber-Gold-Legierungen untersucht. Desweiteren wurden Widerstand und Widerstandsänderung an 19 Proben des Systems Silber-Kupfer bestimmt, außerdem wurden die reinen Komponenten Silber und Gold in die Untersuchung einbezogen.

Die Proben aus der lückenlosen Mischkristallreihe Ag-Au lagen in 3 verschiedenen Zuständen vor: rekristallisiert, 36- und 90% kaltverformt. Die Ag-Cu-Proben wurden als übersättigte Mischkristalle und nach verschiedenen Anlaßbehandlungen zur Einstellung von Ausscheidungen untersucht. Zum Abschrecken dieser Proben von Temperaturen oberhalb $200^{\circ}C$ wurde ein senkrechtstehender Ofen gebaut, der es erlaubt, unter Luftabschluß in Wasser abzuschrecken.

Der el. Widerstand wurde in beiden Systemen bei Stickstoff- und Raumtemperatur gemessen. Für RT ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Literaturwerten, für die Messungen bei ST gibt es keine Vergleichswerte. Kaltverformung beeinflußt den spez. el. Widerstand im System Ag-Au maximal um 1%. Ausscheidungen von Kupfer in Silber bzw. Silber in Kupfer erniedrigen den Widerstand beträchtlich.

Die magn. Widerstandsänderung hängt für alle untersuchten Konzentrationen und Behandlungszustände

quadratisch vom Magnetfeld (bis 22,5 kG) ab. Der Koeffizient $\overline{B} = (\Delta R/R) \cdot (\varrho/H)^2$ steigt bei allen untersuchten Temperaturen im System Ag-Au stark mit der Legierungskonzentration an; im Stickstoffbad liegt $\overline{B}$ bedeutend über dem Wert für Raumtemperatur.

Im System Ag-Cu wird $\overline{B}$ durch Legierungszusatz anfänglich erniedrigt und bleibt dann nahezu konstant. Die Temperatur spielt nur eine geringe Rolle. Ausscheidungen erhöhen $\overline{B}$ auf beiden Seiten des Systems.

Eine Kaltverformung α erniedrigt die magn. Widerstandsänderung bei Ag-Au für alle Konzentrationen (Ausnahme Ag) und allen Temperaturen. Je höher α , um so stärker ist die Abnahme von $\overline{B}$. Der Einfluß der Kaltverformung ist bei ST am stärksten ausgeprägt, er beträgt im Gegensatz zu der geringen Beeinflussung des el. Widerstandes oder des Halleffektes hier maximal 250%. Oberhalb +80°C verschwindet der Kaltverformungseinfluß. Die Erhöhung von $\overline{B}$ mit abnehmender Temperatur wird durch Kaltverformung stark abgeschwächt.

Die Ladungsträger der Edelmetalle werden nach dem Achtkonusmodell von Ziman in zwei Bänder eingeordnet. Die Teilchen am Bauch des Fermikörpers, sowie ein Teil der Ladungsträger an den Hälsen verhalten sich elektronenartig (pos. eff. Masse), die übrigen Teilchen am Hals jedoch wie Löcher (neg. eff. Masse). Nach Ziman (Modell 1) sollten sich 1/3, nach Auswertung von Messungen der eff. Masse (Modell 2) nur etwa 1/6 der Halselektronen wie Löcher verhalten.

Zur Berechnung der magn. Widerstandsänderung wurde zunächst das isotrope Zweibandmodell benutzt. Dazu wurden die Besetzungszahlen in jedem Band aus der Fermioberfläche nach Modell 1 und 2 berechnet. Die Leitfähigkeiten wurden aus dem Halleffekt ermittelt.

Die so nach dem isotropen Zweibandmodell berechnete magn. Widerstandsänderung zeigt eine geringere

Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit als die Meßwerte. Der Einfluß einer Kaltverformung kann mit dem isotropen Modell nicht erklärt werden.

Messungen verschiedener Autoren zeigen, daß die Relaxationszeiten an den Hälsen (τ_n) und am Bauch (τ_B) des Fermikörpers verschieden sind. Da die Elektronen sowohl Zustände am Bauch wie auch an den Hälsen umfassen, benutzten wir neben dem isotropen auch ein anisotropes Zweibandmodell, das die Variation von τ auf der Fermioberfläche im Elektronenband berücksichtigt. Diese Variation von τ wird durch ein Modell beschrieben, das die Quotienten $a = \tau_n / \tau_B$ und $b = S_{1n}/S_{1B}$ enthält (S_{1n} = Teil der Halsoberfläche, die von Elektronen besetzt ist; S_{1B} = Oberfläche des Bauches). Die Größe b wird aus der Fermioberfläche berechnet, der Parameter a derart gewählt, um Anpassung der berechneten Werte von $\overline{B}$ an die gemessenen zu erzielen.

Nach Ziman besitzen die Bauchelektronen s- , die Halszustände p-Wellencharakter. Alle Vorgänge, am Ort der Gitterbausteine (Fremdatomzusatz im System Ag-Au) vermögen die Relaxationszeit τ_B stärker zu verringern als τ_n . Änderungen des Abstandes zwischen den Gitterbausteinen (Versetzungen, Mischkristallbildung im System Ag-Cu) wirken dagegen umgekehrt. Die Größe a beschreibt das verschiedenartige Streuverhalten der Elektronen an Phononen, und Gitterfehlstellen und damit den Einfluß c, T und α auf $\overline{B}$, da die Konstante $\overline{B}$ im anisotropen Modell ($a \neq 1$) gegenüber dem isotropen Modell ($a = 1$) erhöht wird. Mit den Annahmen über die beiden Streuzeiten kann die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von $\overline{B}$ sowie der Einfluß einer Kaltverformung auf $\overline{B}$ qualitativ gedeutet werden.

Mit den Werten für a, den Besetzungszahlen und den Leitfähigkeiten in den beiden Bändern wurde das Verhältnis der effektiven Massen am Hals und am Bauch für das System Ag-Au berechnet. Im anisotropen Modell ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung mit Literaturwerten für

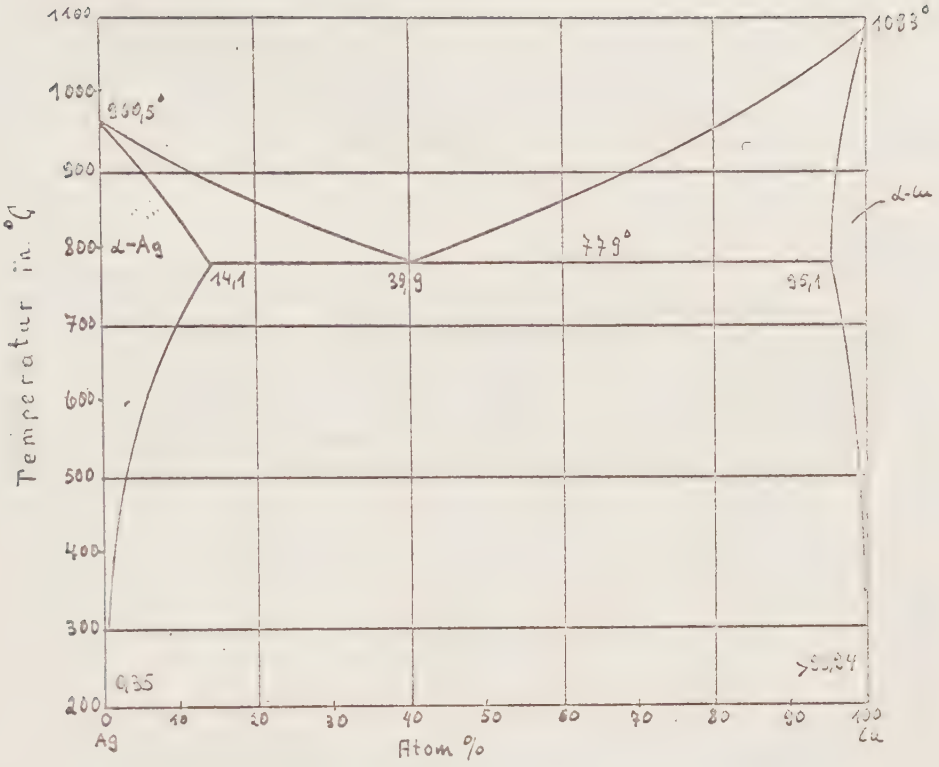
die reinen Komponenten Silber und Gold.

Insgesamt kann man sagen, daß die magn. Widerstandsänderung eine empfindliche Methode ist, um das Streuverhalten von Elektronen an Phononen, Fremdatomen, Versetzungen u.a. zu untersuchen, wenn man die Fermifläche der untersuchten Stoffe kennt. Die magn. Widerstandsänderung ist damit eine Erweiterung anderer Untersuchungsverfahren (de Haas-van-Alphen-Effekt, Zyklotronresonanz u.a.) auf Legierungen und Temperaturen oberhalb 4,2°K hin, da alle sonstigen Methoden auf tiefe Temperaturen und fast reine Metalle beschränkt sind. Daneben erweist sie sich als Indikator für Phasenübergänge, wie z.B. Ausscheidungsvorgänge im System Ag-Cu.

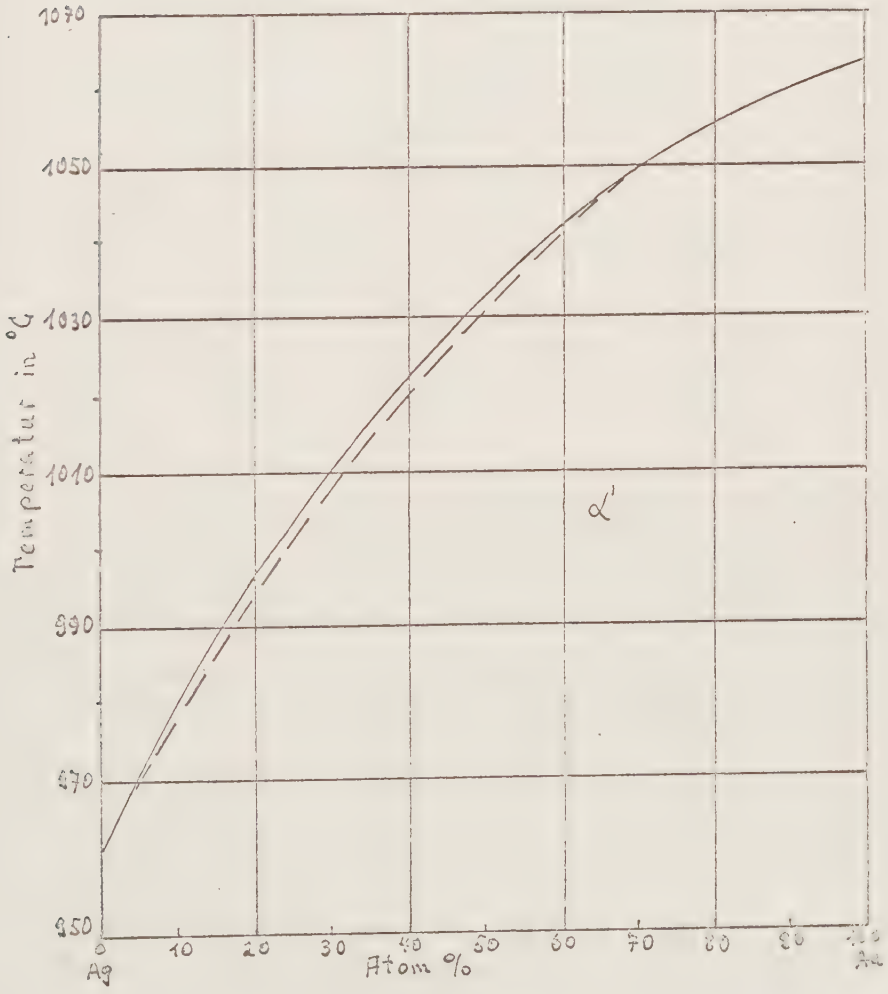
8. Literaturverzeichnis

1. J.M. ZIMAN Electrons in Metals, A Short Guide to the Fermi Surface (Taylor and Francis LTD, London 1964)
2. A.J. MC ALISTER, E.A. STERN u. J.C. MC GRODDY Phys.Rev. 140 A (1965), 2105
3. D. LANGBEIN, Z.f. Physik 172 (1963), 358
4. J.M. ZIMAN, Advances in Physics 10 (1961), 1-56
5. A.H. WILSON u. E.H. SONDHEIMER, Proc.Roy.Soc. A 190 (1947) 435
6. H. KIMURA u. M. SHIMIZU, J.Phys.Soc.Jap., 20 (1965), 770
7. Th. RICKER u. R. LÜCK, Z.f. Metallkde. 56 (1965), 799
8. H.J. SEEMANN u. G. SCHERER, Z.f. Metallkde. 59 (1968), 809
9. W. KÖSTER u. P. ROTHENBACHER, Z.f. Metallkde. 58 (1967), 248
10. M. KOHLER, Ann.d.Phys. (5) 32 (1938), 211
11. M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of binary alloys Mc. Graw-Hill Book Comp. New York 1958
12. H. AUER, E. RIEDEL u. H.J. SEEMANN, Z.f. Physik 92 (1934), 291
13. W. KÖSTER, D. HAGMANN u. K.E. SAEGER, Z.f. Metallkde. 54 (1963), 619
14. N.V. GRUM-GRZHIMAILO, Zurnal neorgan.chimii, 1 (1956), 2048
15. A. GUINIER u. R. GRIFFOUL, Compt.rend. 221 (1945), 555
16. T. HEUMANN, Z.f. Metallkde. 42 (195), 182
17. W. FRAENKEL u. P. SCHALLER, Z.f. Metallkde. 20 (1928), 237
18. C.H. JOHANSSON u. J.O. LINDE, Z.f. Metallkde. 20 (1928), 443
19. D.J. ROAF, Phil.Trans.Roy.Soc. 255 (1963), 135
20. R. W. MORSE, in The Fermi Surface herausgegeben von W.A.Harrison u. M.B. Webb, John Wiley u. Sons New York (1960)
21. E.A. STERN ua. Phys.R v. 139 A (1965), 1845
22. D. HAGMANN u. K.E. SAEGER, Z.f.Metallkde. 54 (1963), 650

23. D. HAGMANN u. TH. RICKER, Z.f.Metallkde. 55 (1964),789
24. K. TAKANO, Phys.Soc.Jap. 23 (1967), 1234
25. A.S. JOSEPH u. A.C. THORSEN, Phys.Rev.Letters 13 (1964), 9
26. P.E. KING-SMITH, Phil.Mag. 12 (1965), 1138
27. M. SPRINGFORD, J.R. STOCKTON u. J.M. TEMPLETON Phys.kondens.Materie 9 (1969), 15
28. L.F. CHOLLET u. J.M. TEMPLETON, Phys.Rev. 170 (1968),656
29. P. HÄUSSLER u. S.J. WELLES, Phys.Rev. 152 (1966), 675
30. J.S. DUGDALE u. Z. BASINSKI, Phy.Rev. 157 (1967), 552
31. B.C. DEATON u. J.D. GAVENDA, Phys.Rev. 129 (1963), 1990
32. P. JONGENBURGER, Acta Metallurgica 9 (1961), 985
33. D. SHOENBERG, PhilTrans.Roy.Doc. A 255 (1962), 85
34. A.B. PIPPARD, Phil.Trans.Roy.Soc. (London) A 250 (1957), 325
35. CH. KITTEL, Einführung in die Festkörperphysik R. Oldenburg Verlag München-Wien 1968
36. J.M. ZIMAN, Phys.Rev. 121 (1961), 1320
37. K. BÖNING, B. LENGELER, J.M. WELTER u. H. WENZL in International Conference on Vacancies and Interstitials in Metals, Jul.-Conf.-2 (Vol.I) Sept.68 S.405
38. B. LENGELER, Dissertation T.H. Aachen Ber. KFA Jülich Mai 1969 Nr. 593, S. 1-113
39. R.D. BARNARD, J.E.A. ALDERSON, T. FARRELL, and. C.M.Hurd Phys. Rev. 176 (1968), 761
40. D. SHOENBERG, Phys.kondens.Materie 9 (1969), 13
41. H.J. SEEMANN u. G. RENNOLLET, Z.f. angew. Phys. 28 (1969), 148



a)



b)

Zustandsdiagramm der Systeme Ag–Cu(a) und Ag–Au(b)

Abb.1

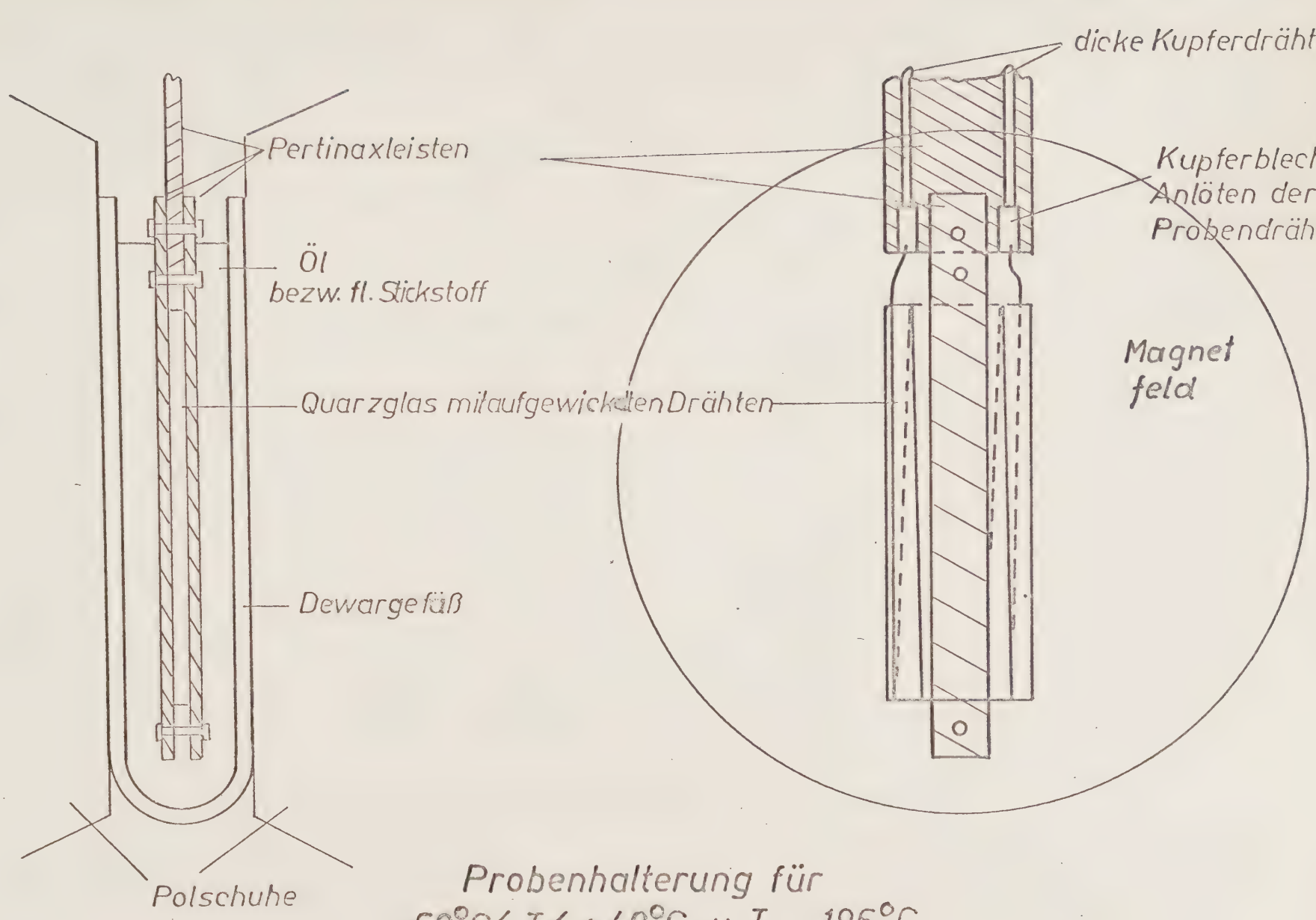
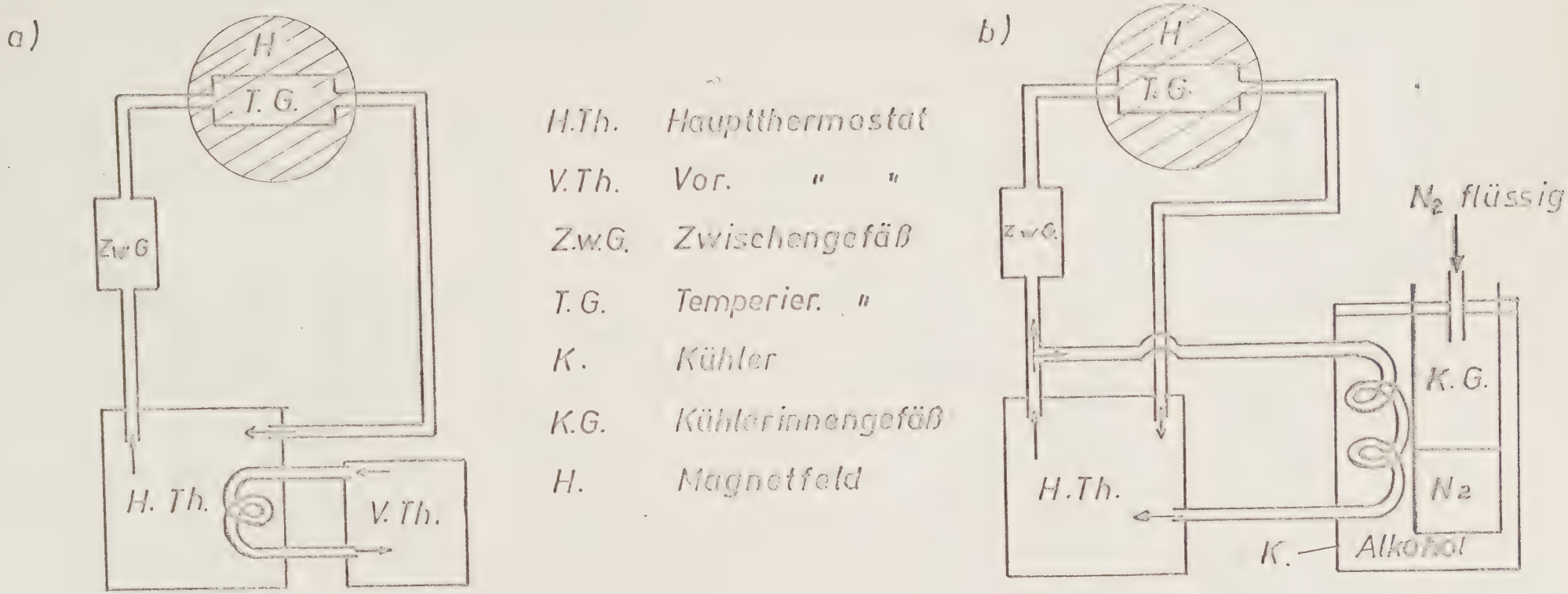


Abb.2

Probenhalterung für
$-60°C < T < +40°C$ u. $T = -196°C$



Vorthermostat nur bei $+20^\circ C < T < 50^\circ C$

Thermostatenflüssigkeit

$-55^\circ C < T < +20^\circ C$	Alkohol
$+20^\circ C < T < +85^\circ C$	aqua dest.
$+85^\circ C < T < +150^\circ C$	Öl

Versuchsaufbau zur Herstellung konstanter Temperaturen

a) für $+20^\circ C < T < +150^\circ C$ b) für $-55^\circ C < T < +20^\circ C$

Abb. 3

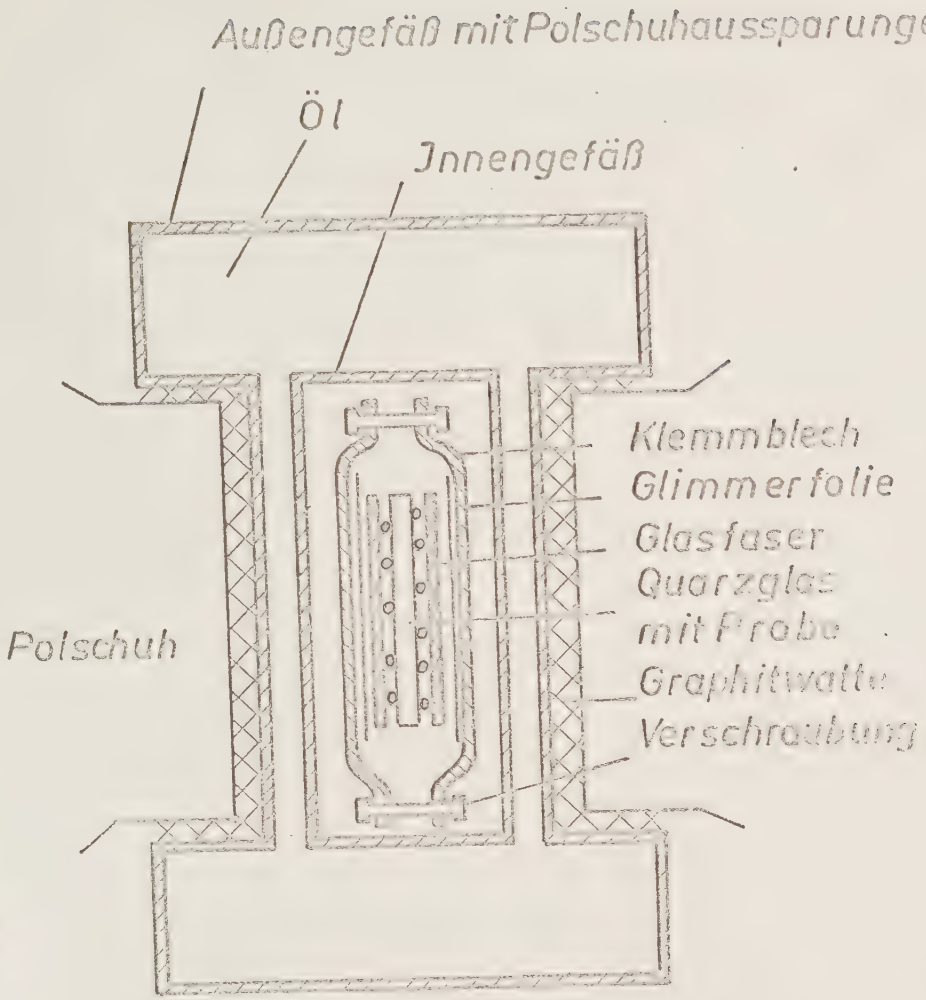
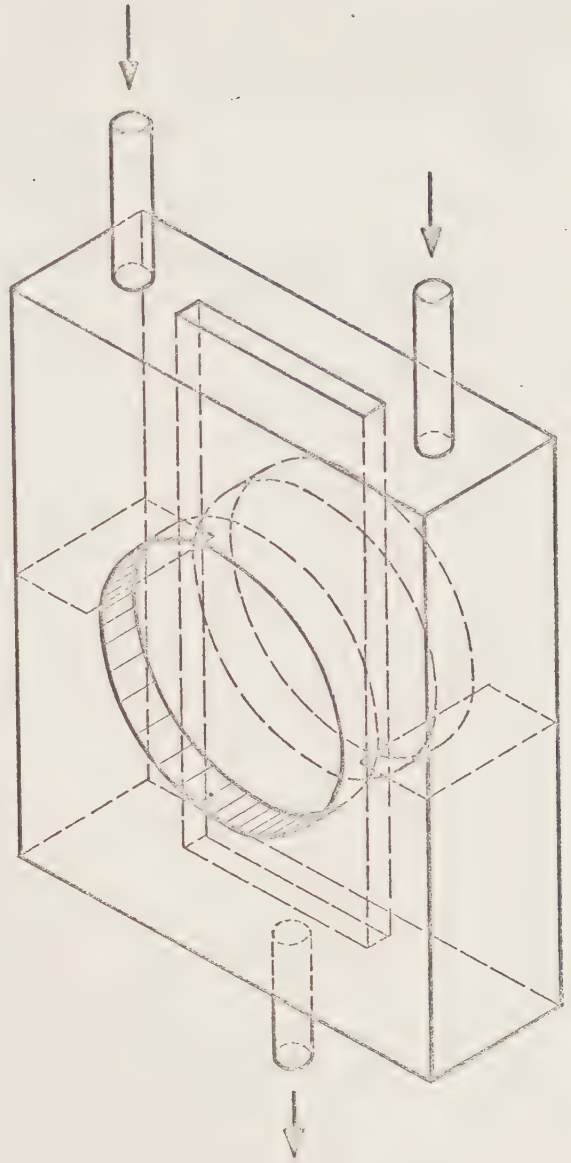
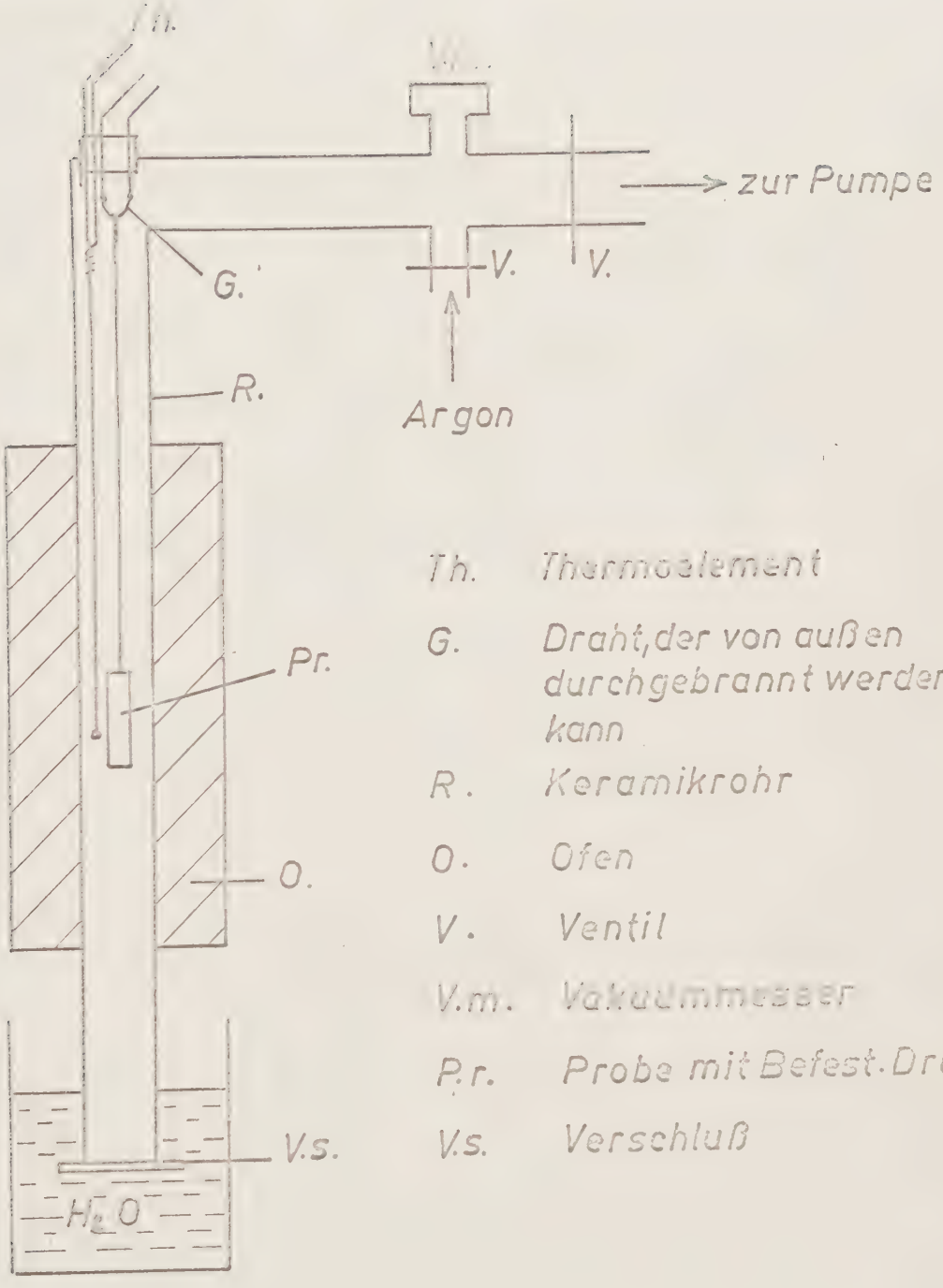


Abb. 4

Schnitt durch das Probengefäß u. die Probenhalterung für hohe Temperaturen



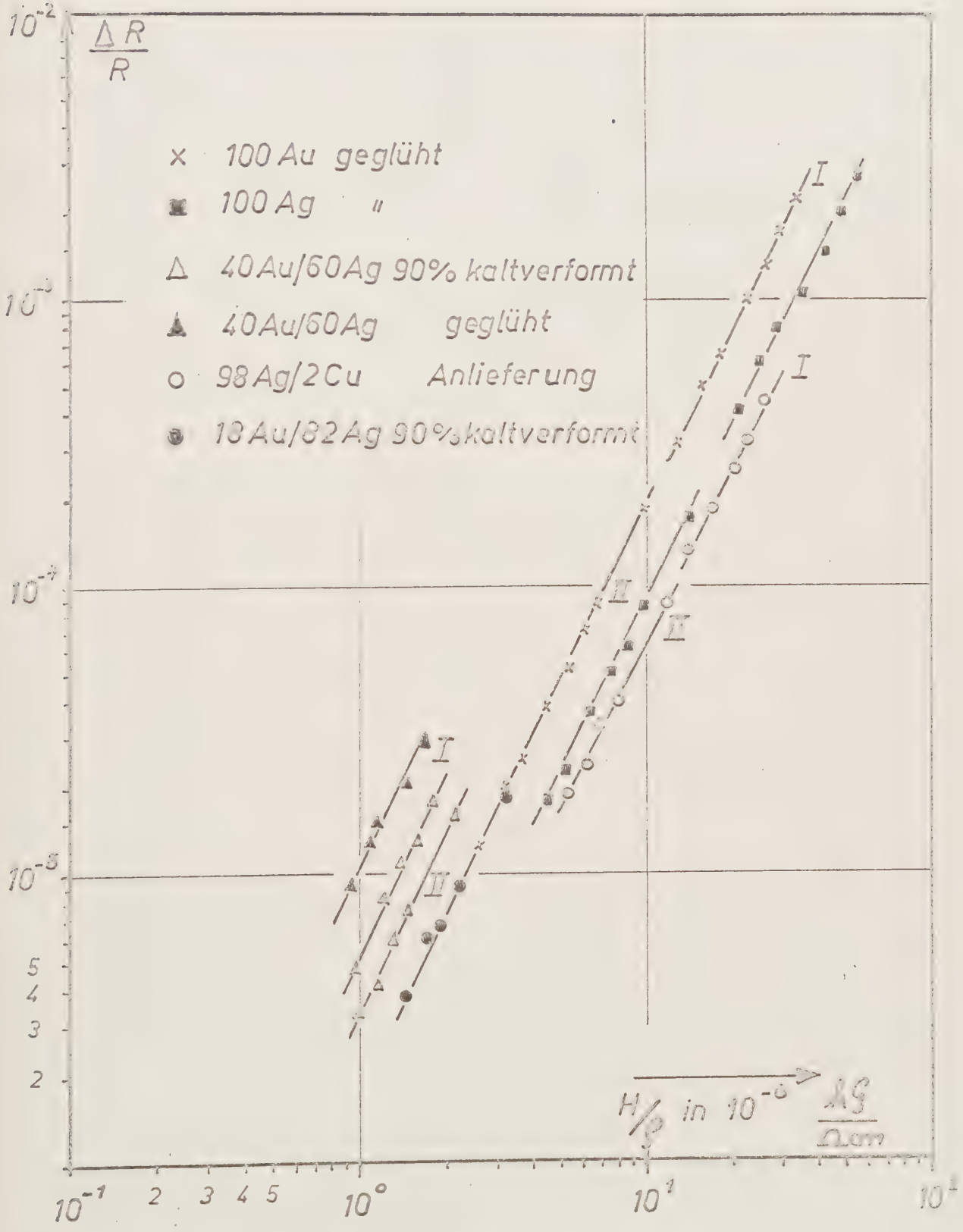
Probengefäß für hohe Temp.



Th.	Thermoelement
G.	Draht, der von außen durchgebrannt werden kann
R.	Keramikrohr
O.	Ofen
V.	Ventil
V.m.	Vakuummesser
P.r.	Probe mit Befest. Draht
V.s.	Verschluß

Schema der Versuchsanordnung zum Glühen unter Vakuum und Abschrecken in Wasser.

Abb. 5



Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld bei T = −196°C (I) und T = +24°C (II)

Abb. 6

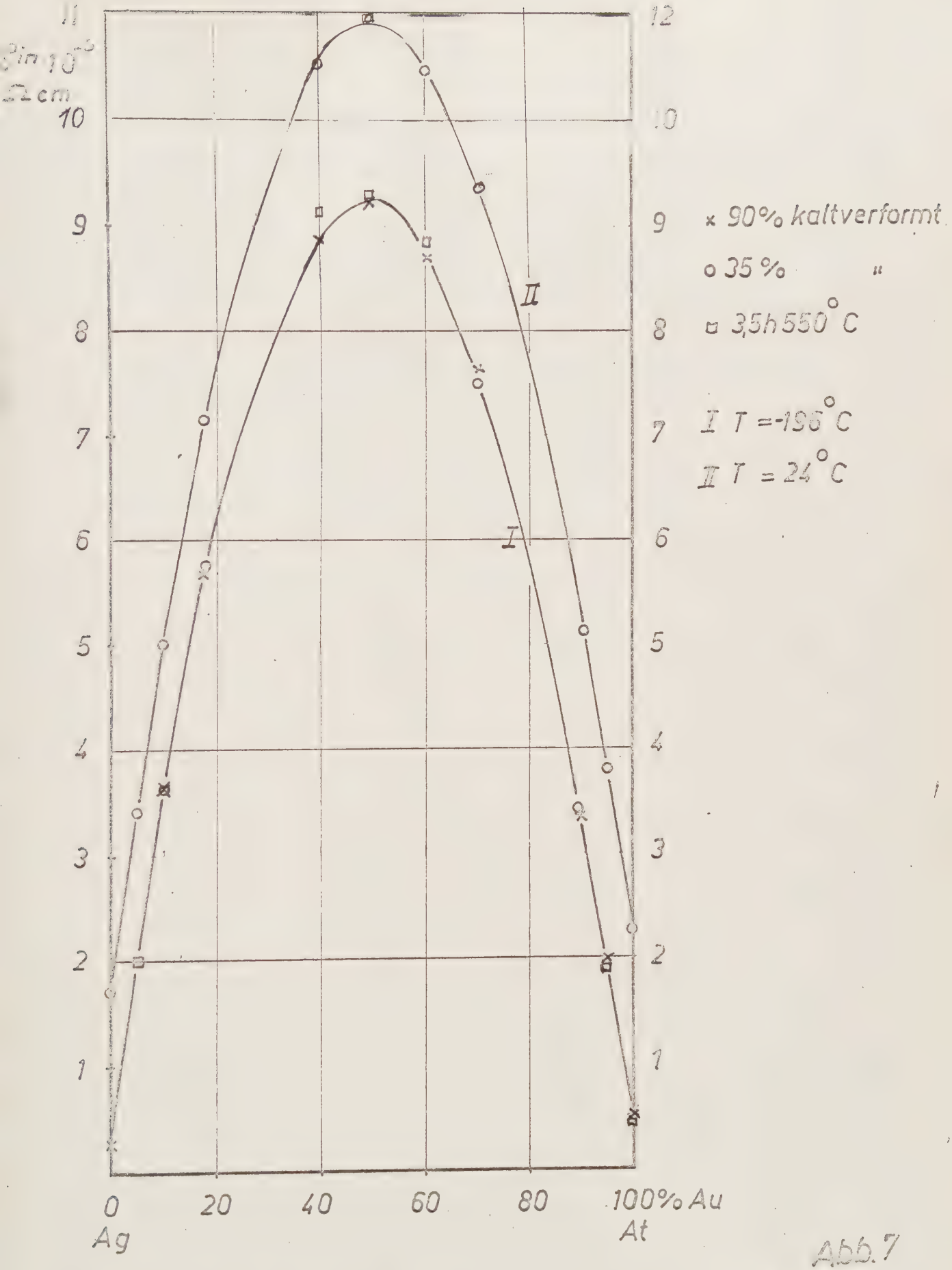
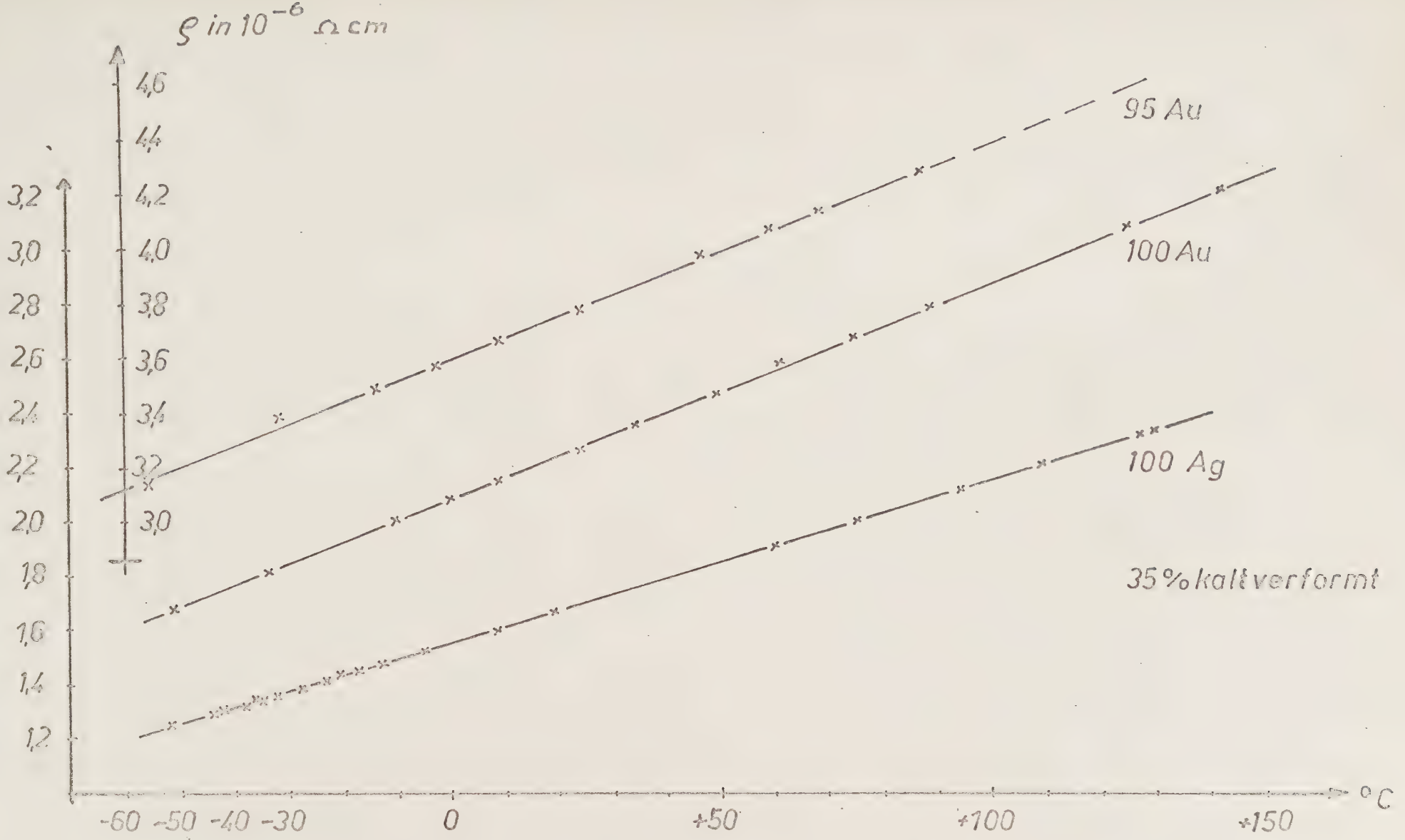


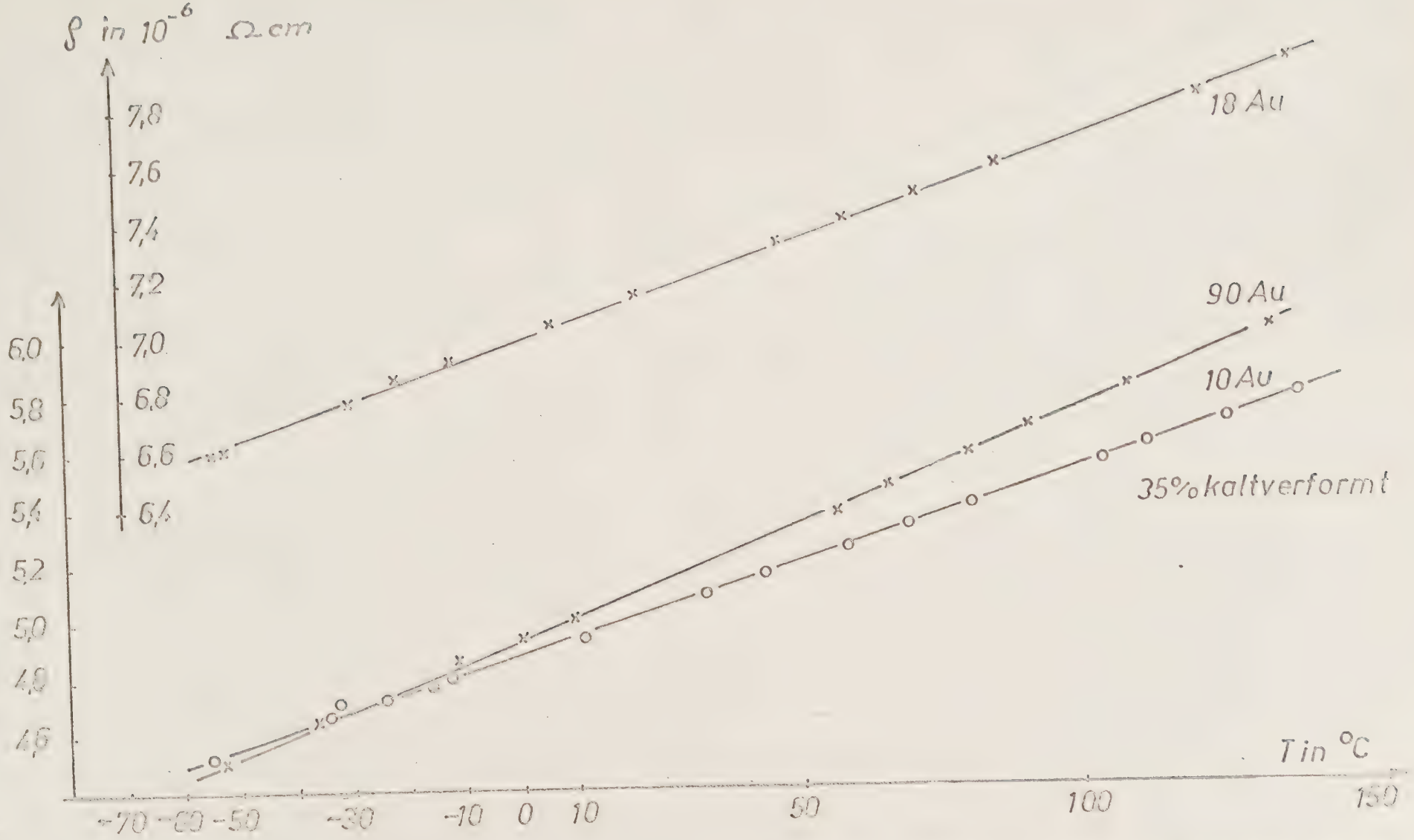
Abb. 7

Spezifischer elektrischer Widerstand im System Ag–Au



Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes im System Ag—Au

Abb. 8



Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes im System Ag–Au

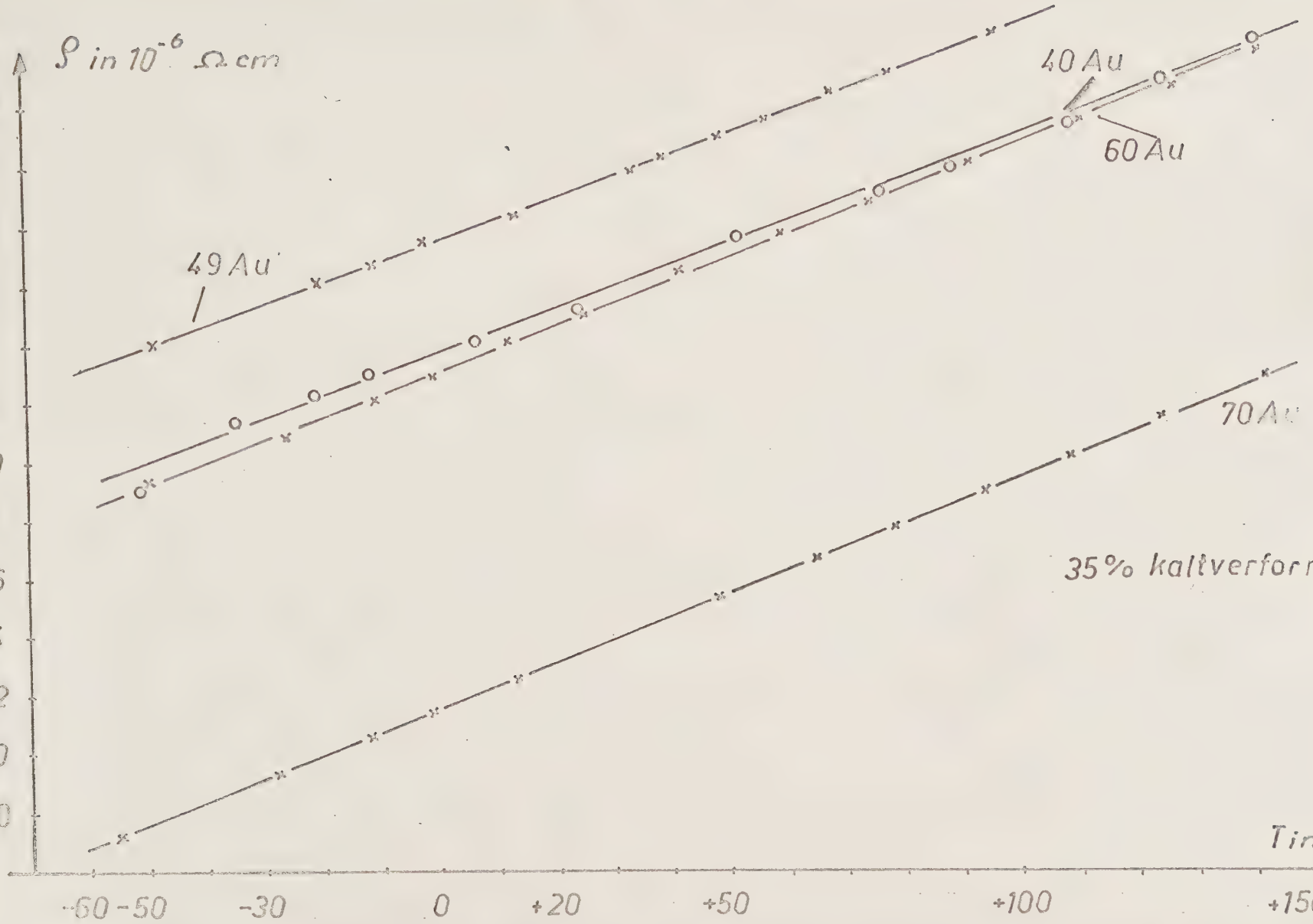


Abb. 10

Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes im System Ag-Au

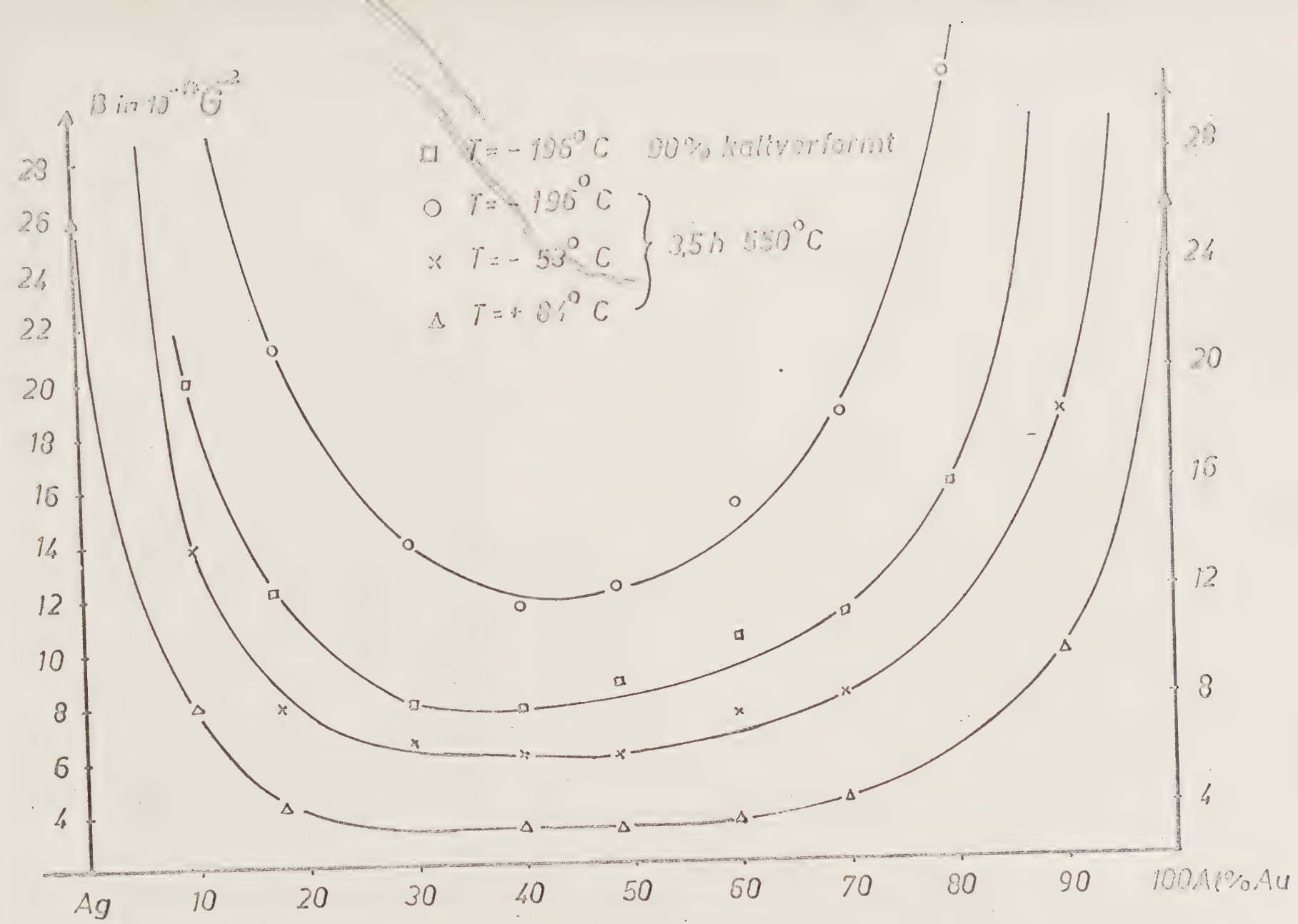
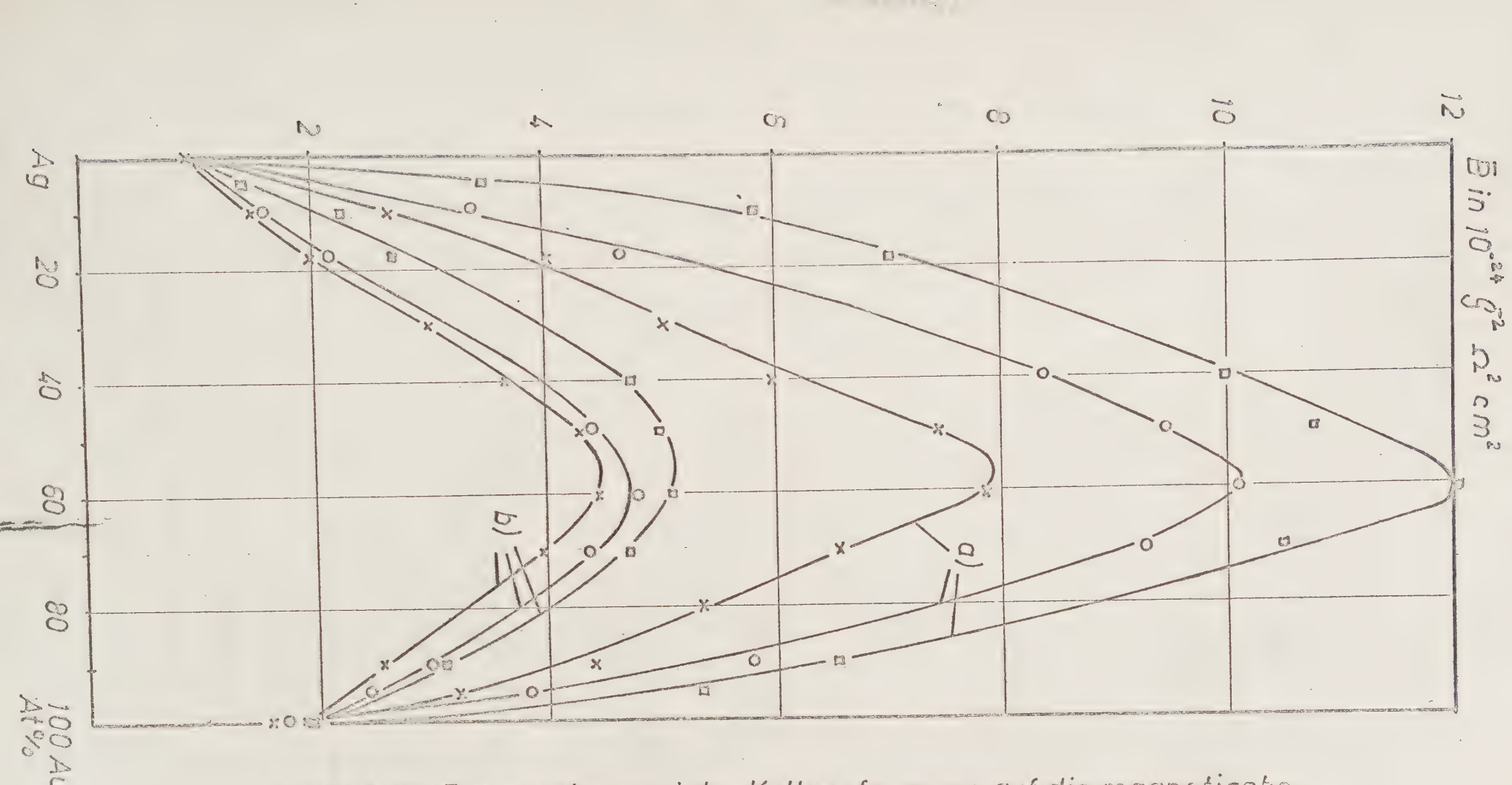

Koeffizient $B=\frac{\Delta R}{R}\cdot\frac{1}{H^2}$ im System Ag–Au
B in 10^{-8} G^{-2}
□ T = – 196° C 90% kaltverformt
○ T = – 196° C
× T = – 53° C
△ T = + 84° C
3,5 h 550° C
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
Ag
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100 At% Au

Abb. 11

Koeffizient $B = \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{H^2}$ der magnetischen Widerstandsänderung als Funktion der Temperatur

Abb. 12

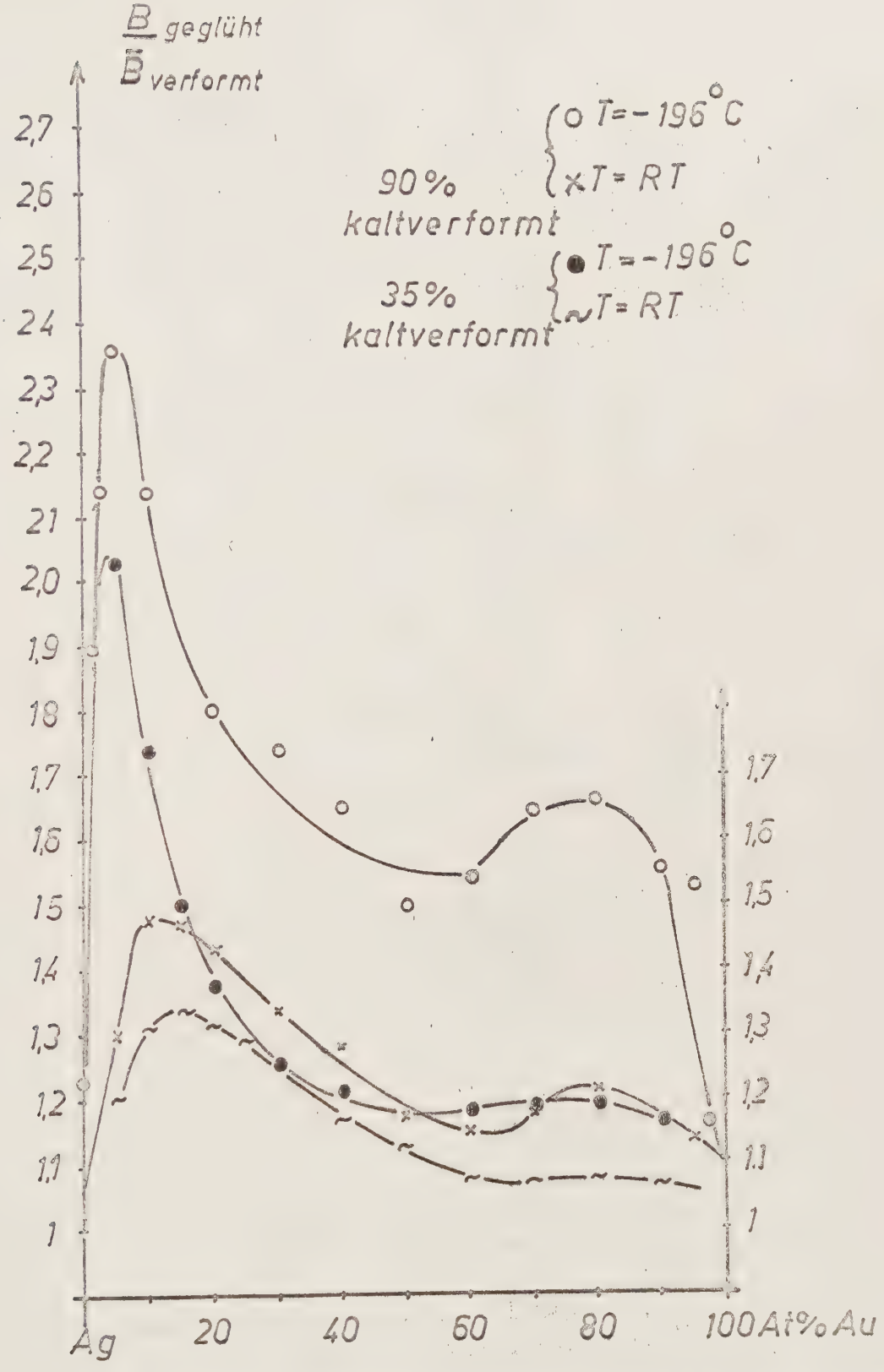


Einfluß der Temperatur und der Kaltverformung auf die magnetische Widerstandsänderung $\tilde{B} = \frac{\Delta R}{R} \cdot (\frac{\varrho}{H})^2$ im System Ag — Au

a) $T = -196°C$ b) $T = +24°C$

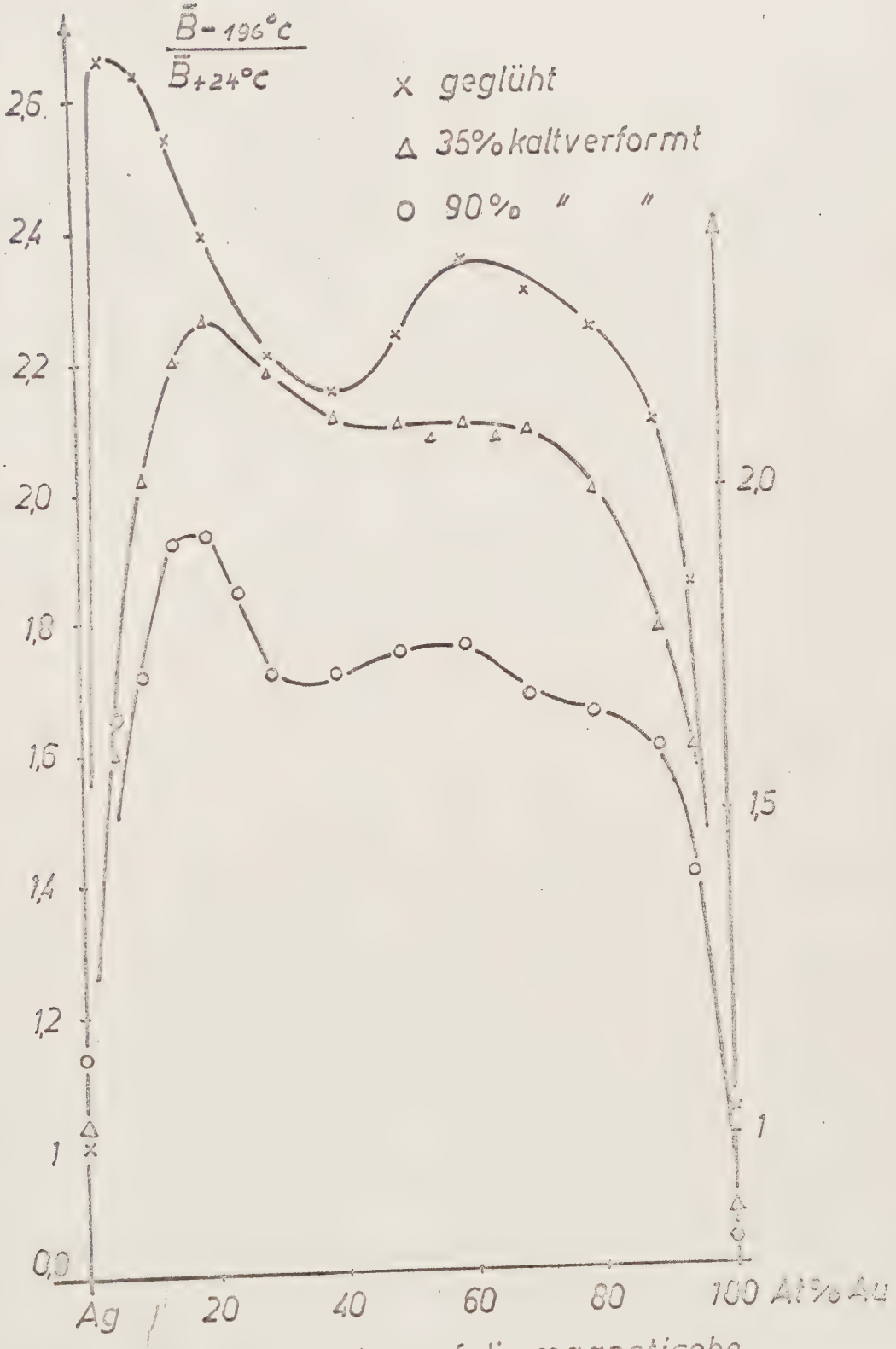
□ 35h 550°C ○ 35 % kaltverformt × 90% kaltverformt

Abb. 13



Einfluß der Kaltverformung auf die magnetische Widerstandsänderung bei T = -196 °C u. T = + 24 °C im System Ag – Au

Abb. 14



Einfluß der Temperatur auf die magnetische Widerstandsänderung im System Ag-Au bei verschiedenen Kaltverformungsgraden

Abb. 15

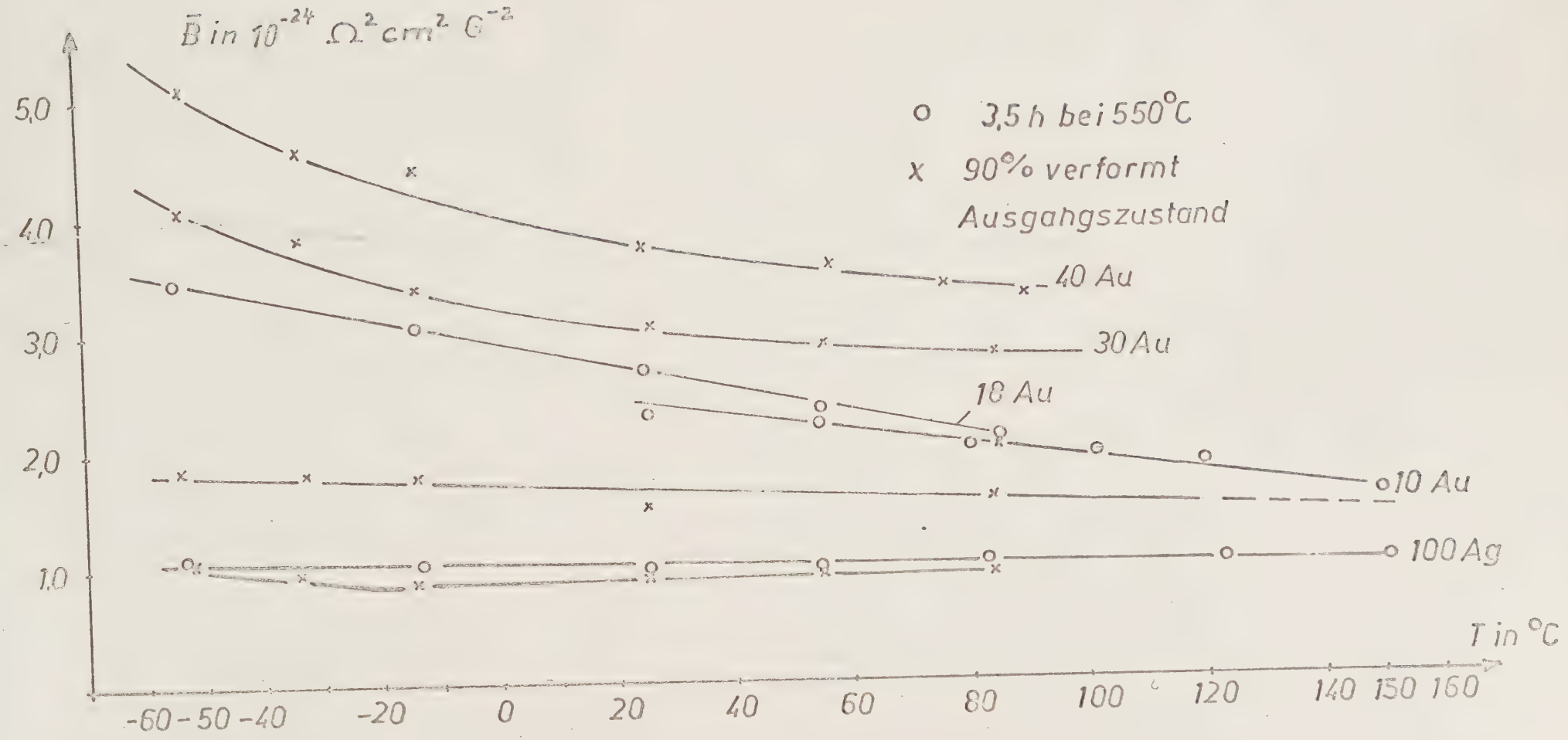
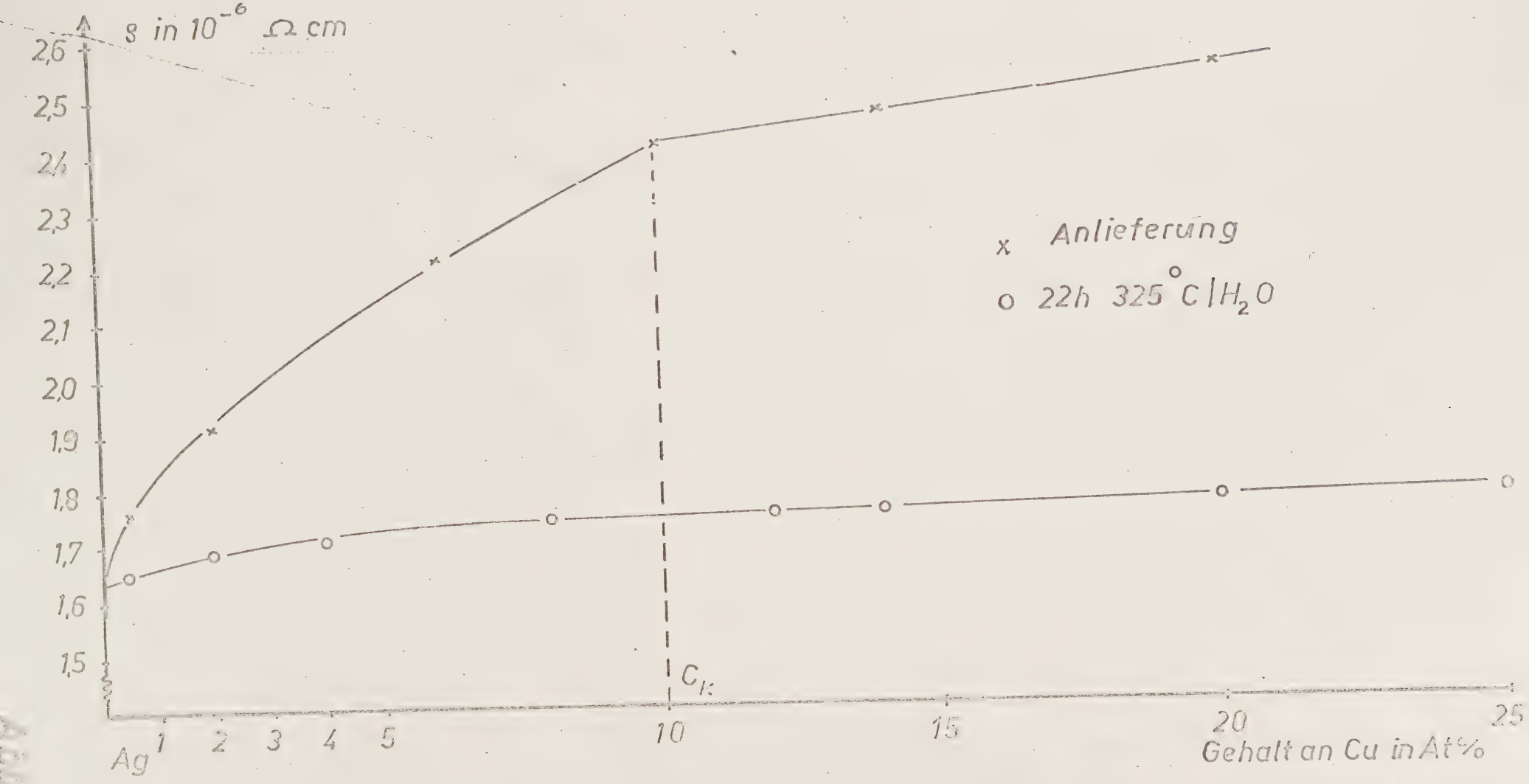


Abb. 6

Koeffizient $\bar{B}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Legierungen des Systems Ag–Au

Koeffizient $\bar{B}$ der magnetischen Widerstandsän=
derung als Funktion der Temperatur

Abb. 17



Elektrischer Widerstand ϱ bei Raumtemperatur auf der Silberseite des Systems Ag – Cu

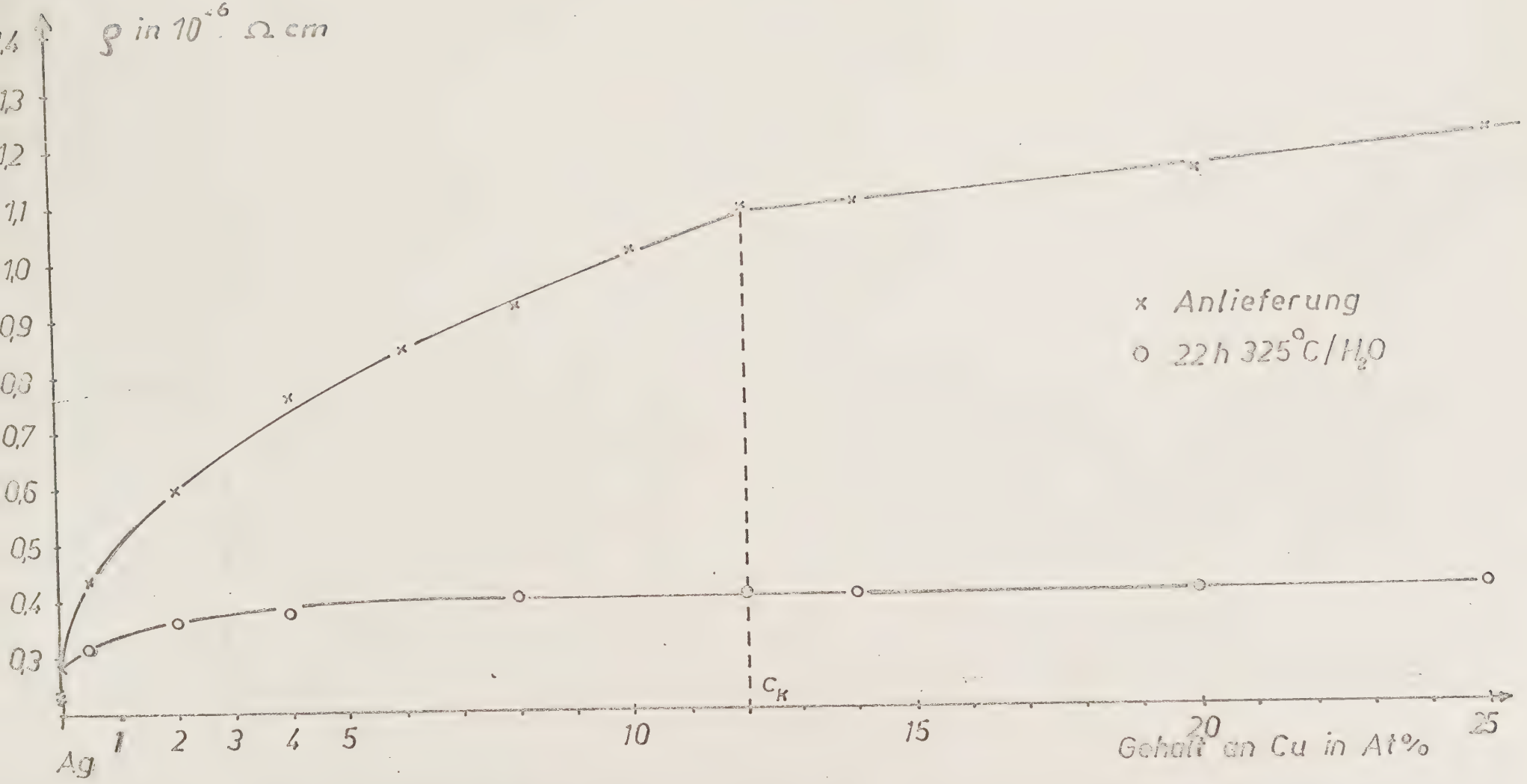


Abb 19

Elektrischer Widerstand ρ bei T = −196°C auf der Silberseite des Systems Ag–Cu

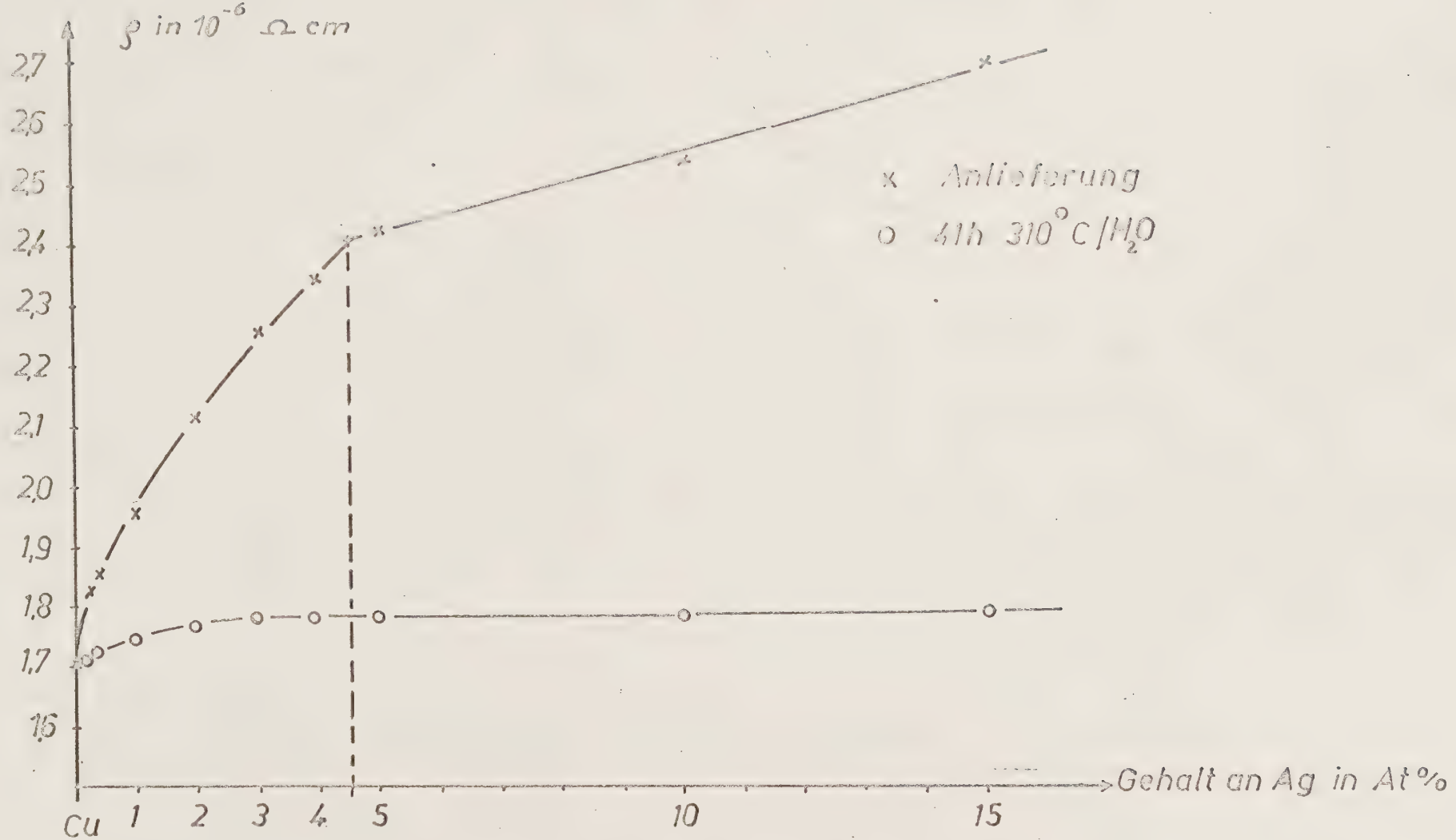
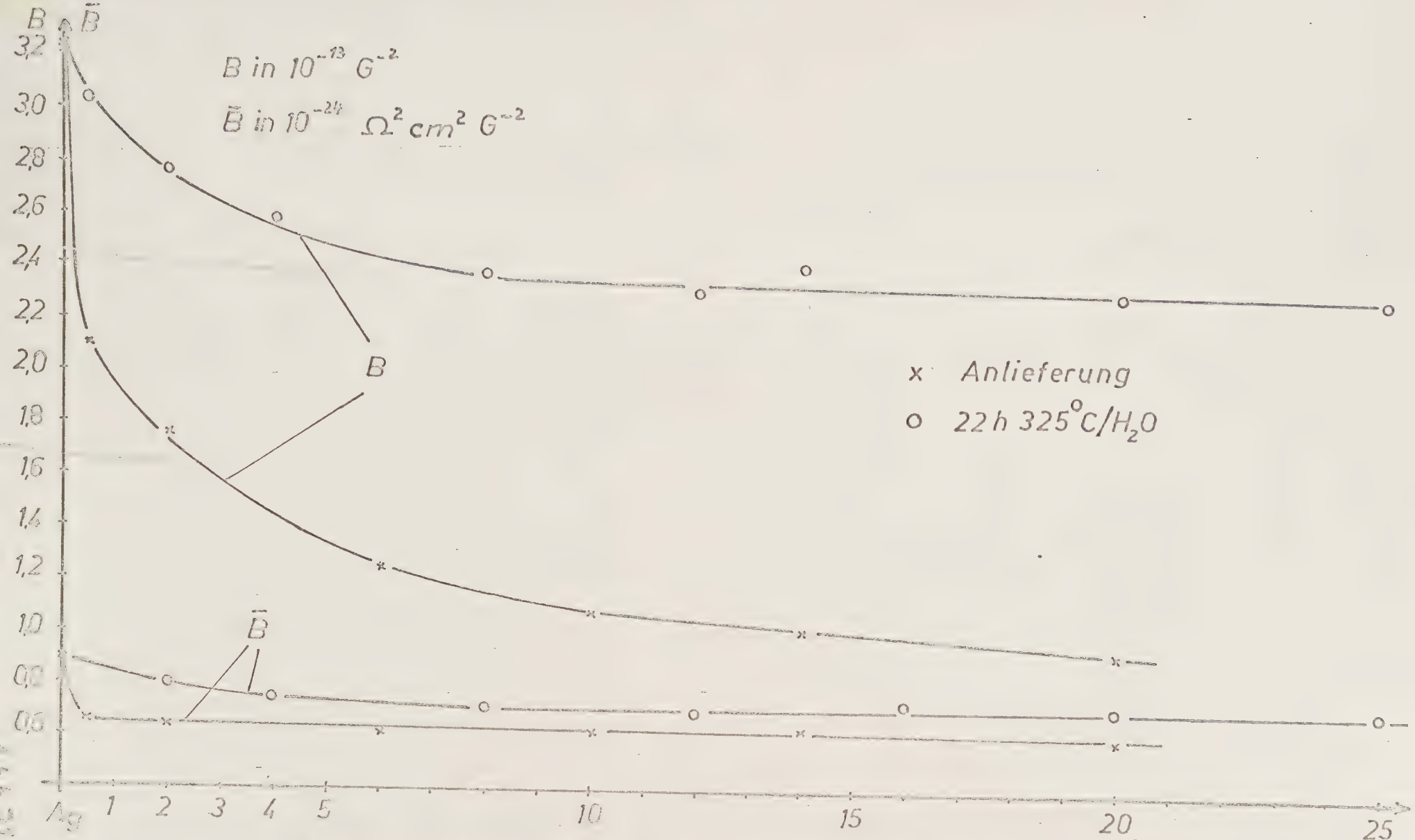


Abb.20

Spezifischer elektrischer Widerstand bei Raumtemperatur auf der Cu-Seite des Systems Ag-Cu



Die Koeffizienten $B = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{H^2}$ und $\bar{B} = \frac{\Delta R}{R} \cdot \left(\frac{\varrho}{H}\right)^2$ bei Raumtemperatur auf der Silberseite des Systems Ag–Cu

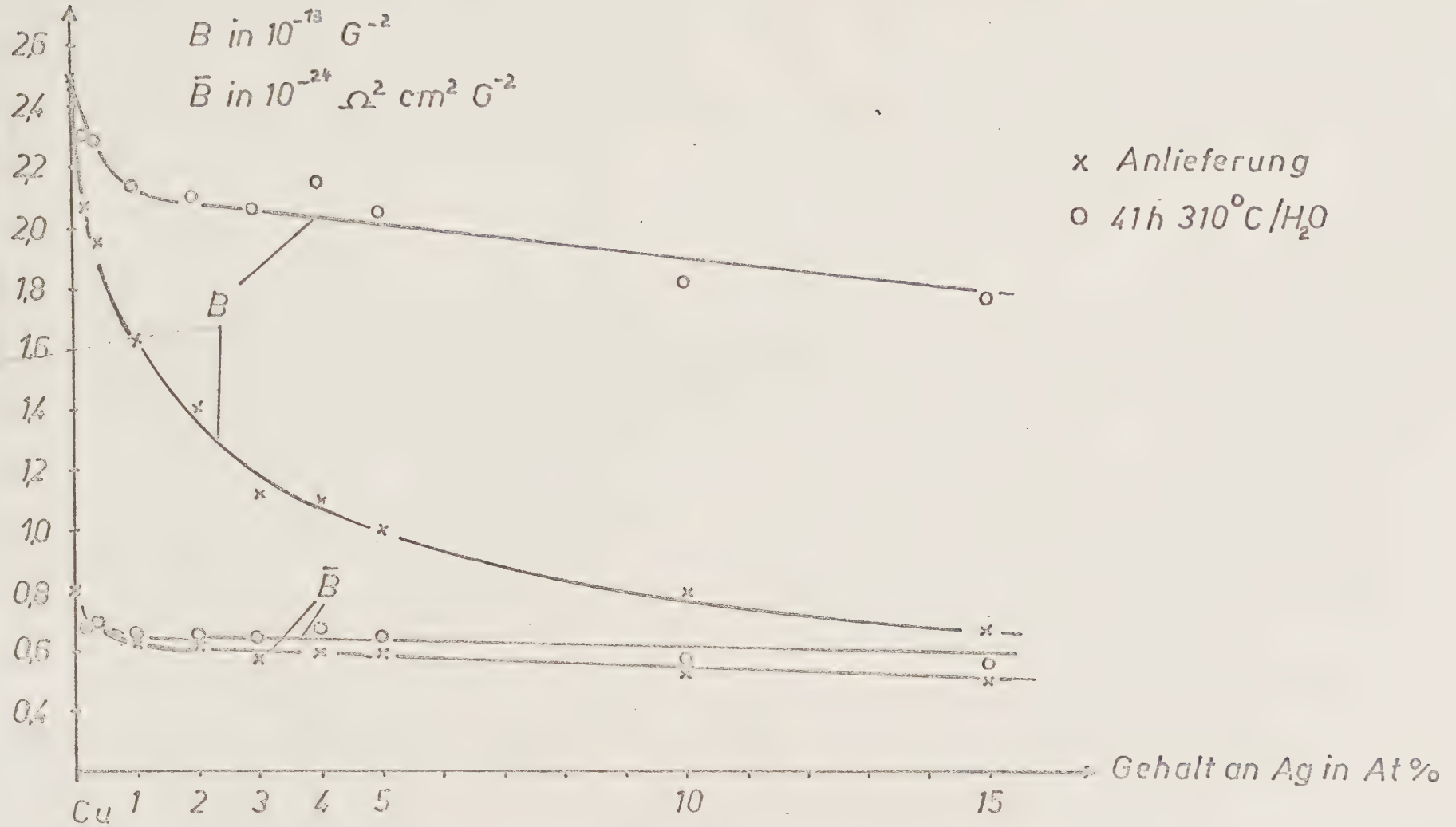
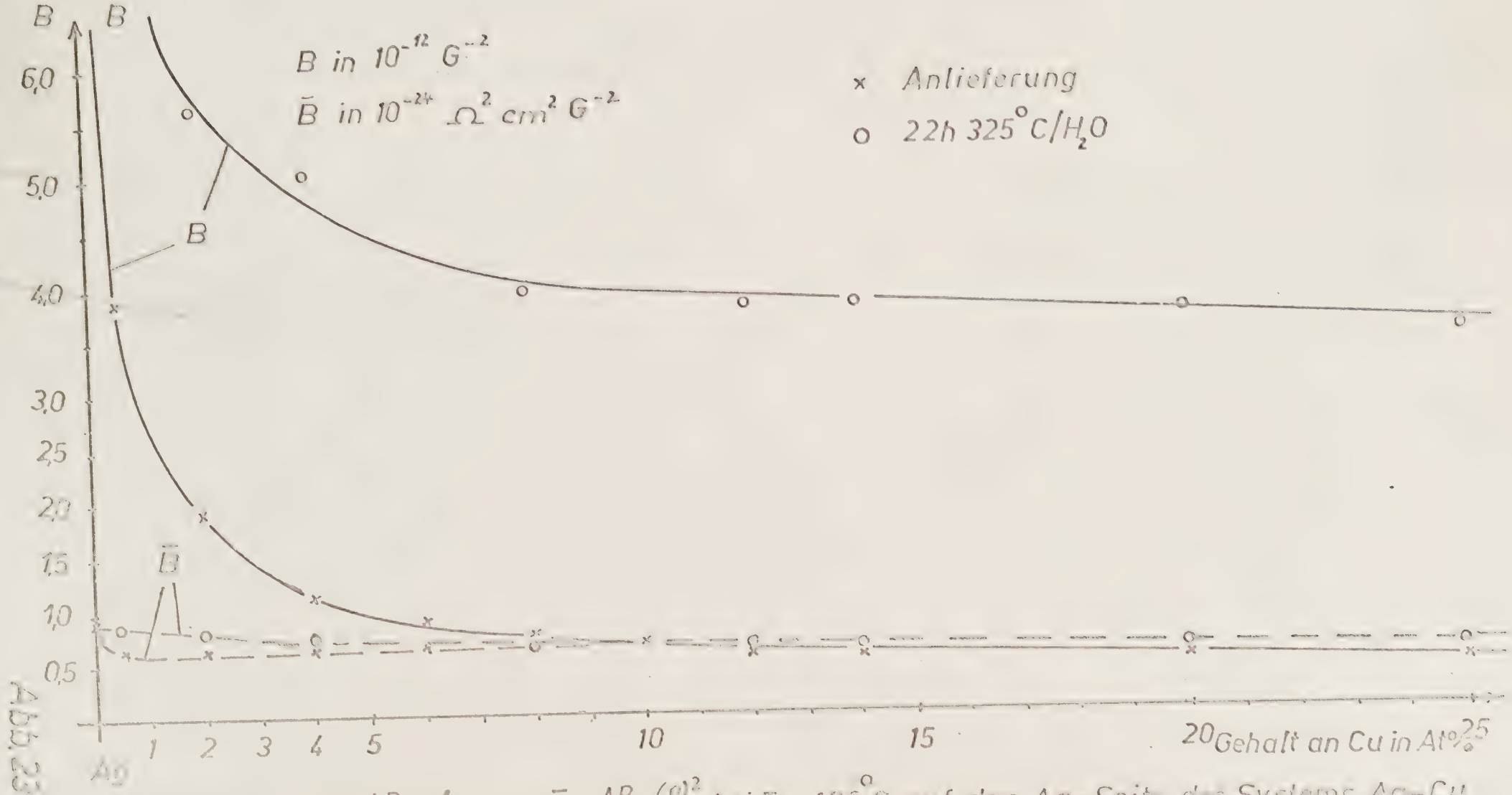


Abb. 22

Die Koefizienten $B = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{H^2}$ und $\bar{B} = \frac{\Delta R}{R}\left(\frac{S^2}{H}\right)$ bei Raumtemperatur auf der Cu-Seite des Systems Ag-Cu



Die Koeffizienten $B = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{H^2}$ und $\bar{B} = \frac{\Delta R}{R} \cdot \left(\frac{\varrho}{H}\right)^2$ bei T = - 196°C auf der Ag-Seite des Systems Ag-Cu

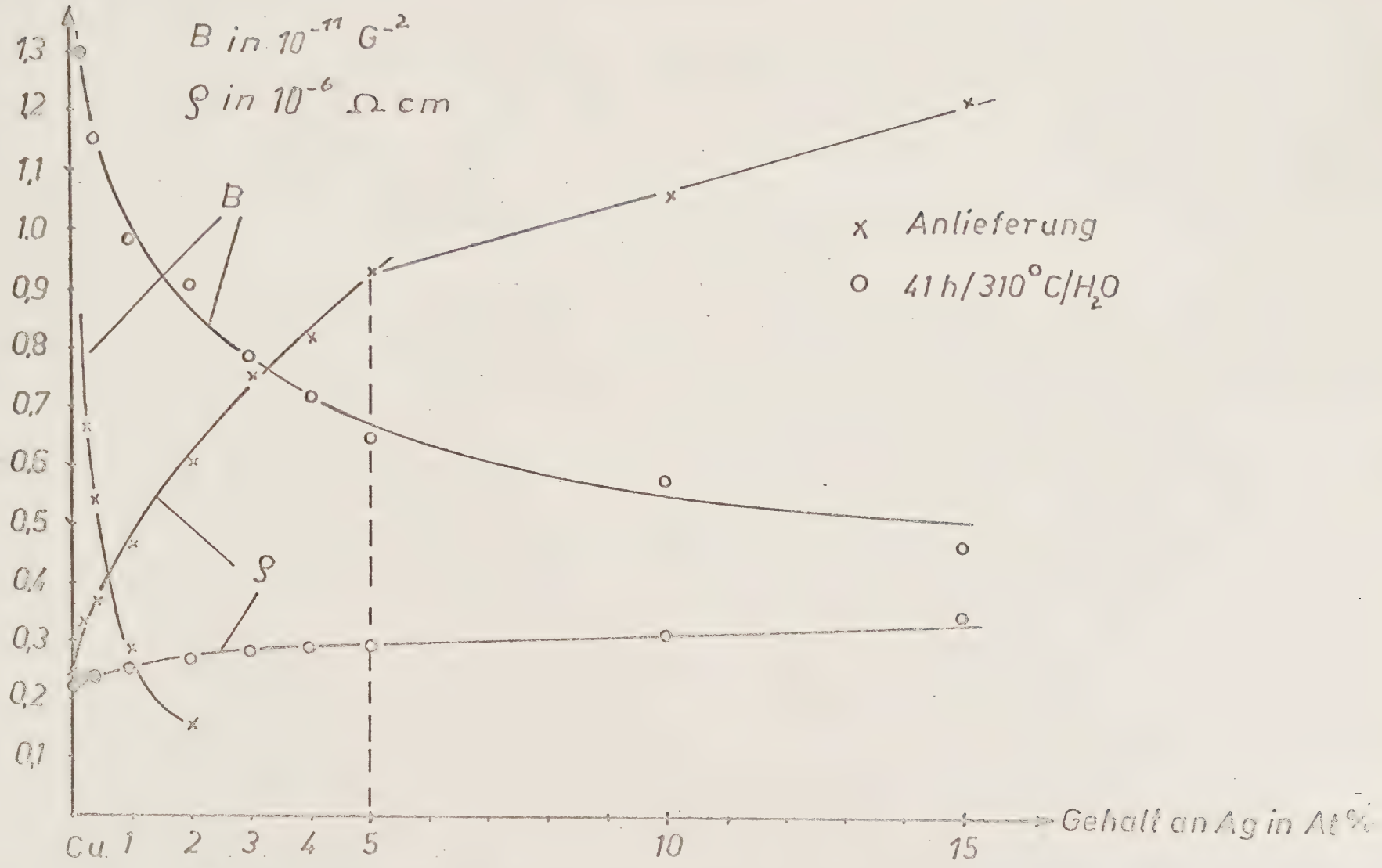


Abb. 24

Koeffizient $B = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{H^2}$ und spez. el. Widerstand ρ bei $T = -196°C$ auf der Cu-Seite des Systems Ag-Cu

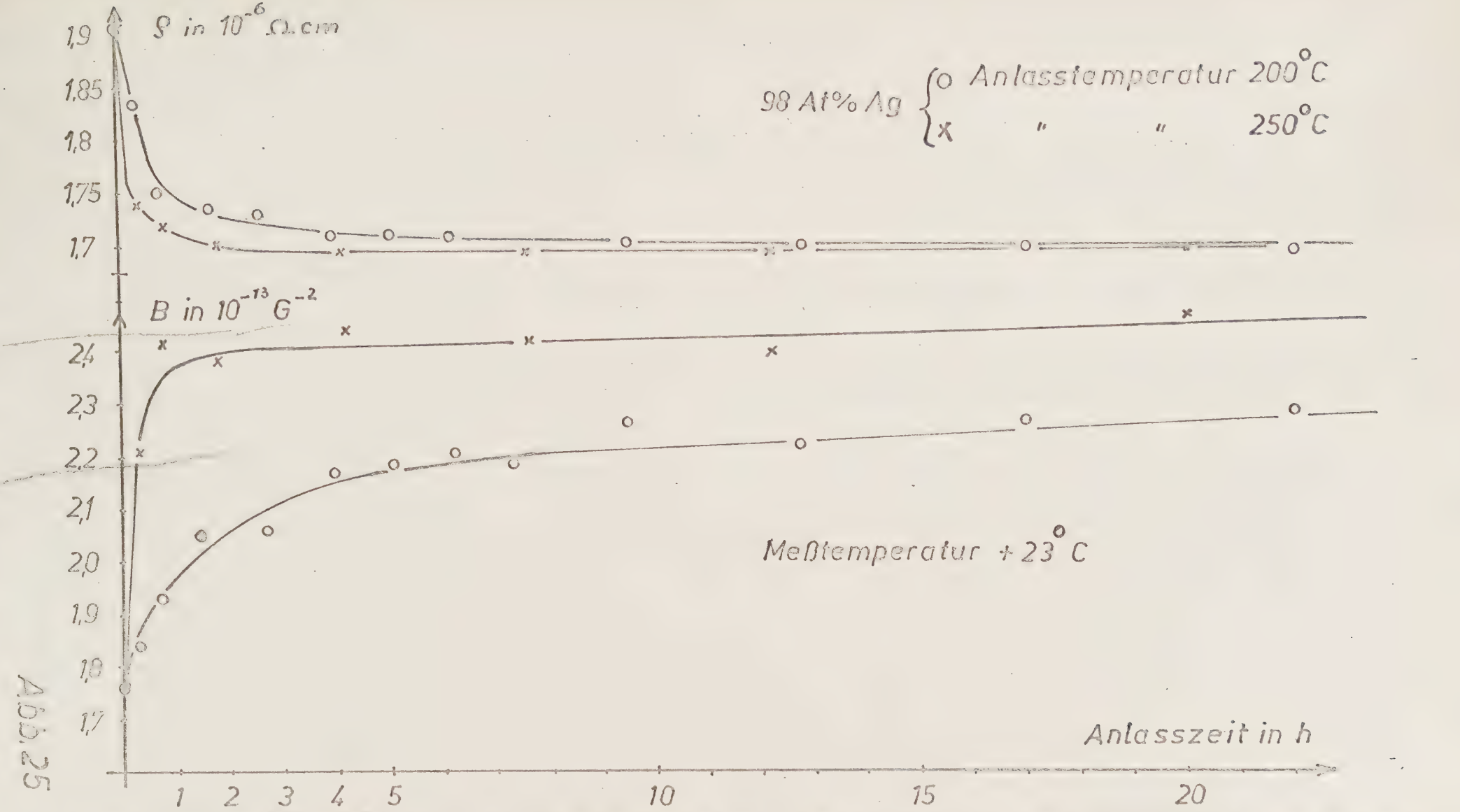
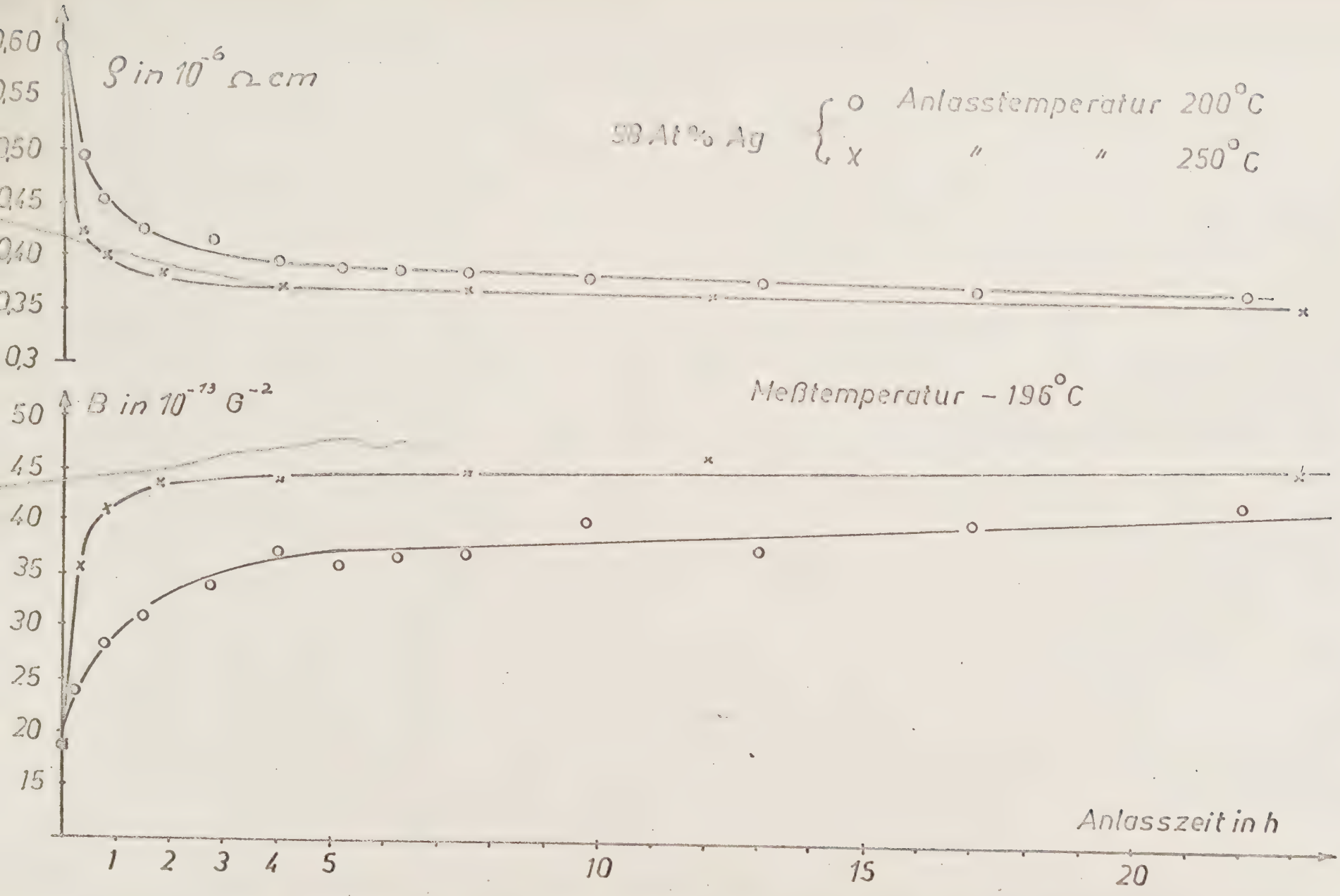
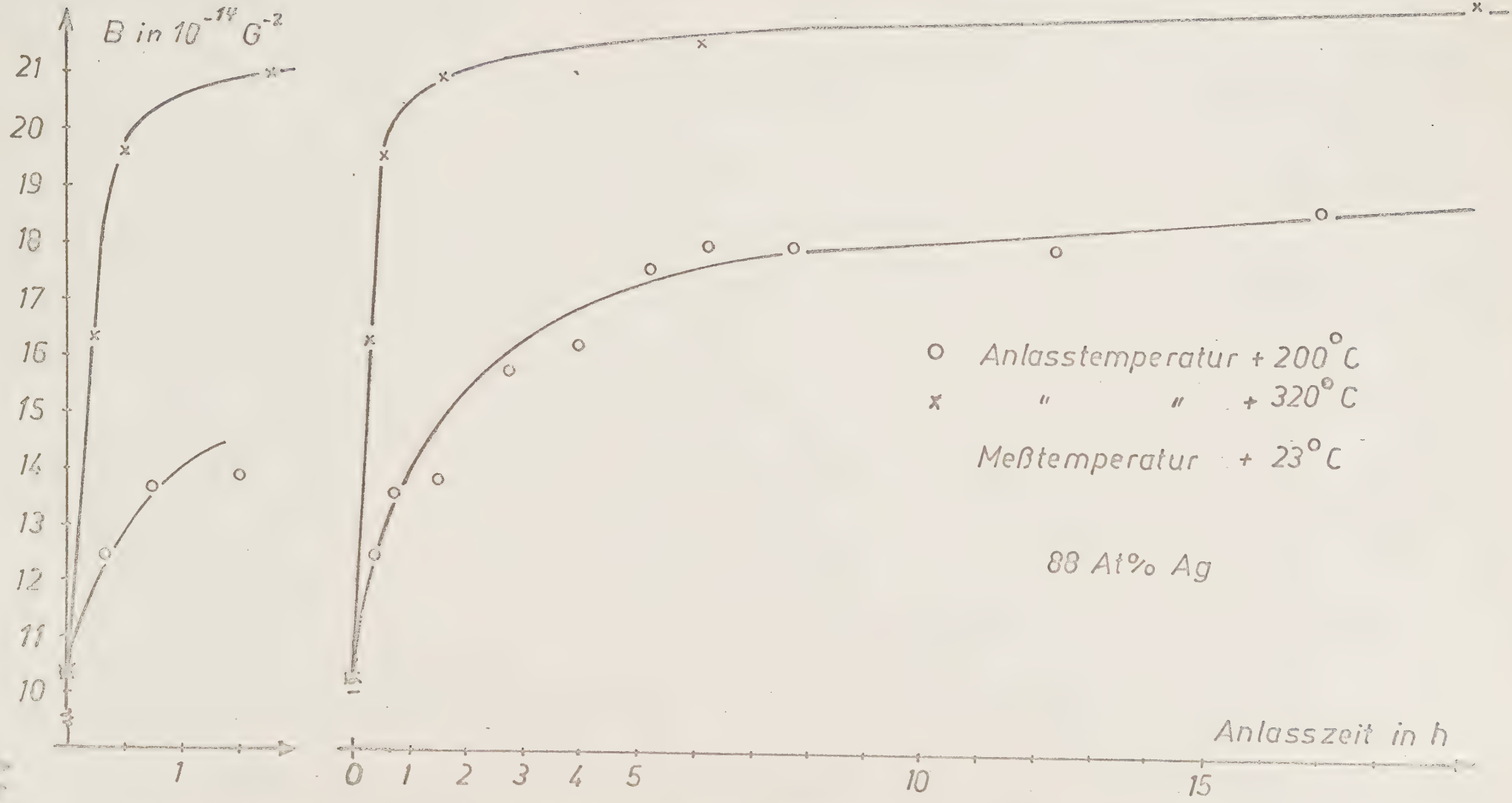


Abb. 25

Koeffizient $B = \frac{\Delta R}{R} \cdot \left(\frac{1}{H^2}\right)$ und spez. el. Widerstand ϱ in Abhängigkeit von der Anlasszeit und der Anlass-temperatur.

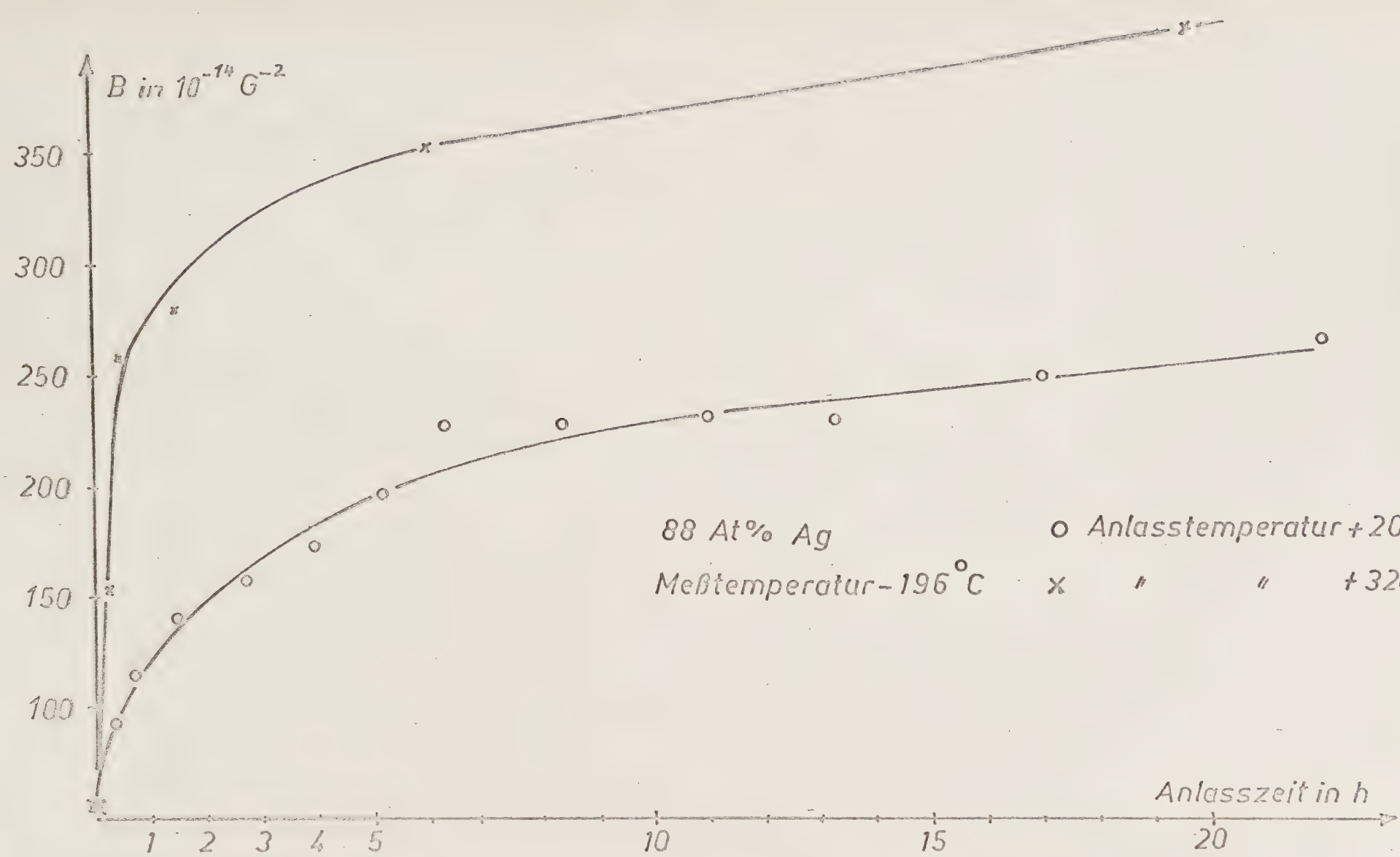


Koeffizient $B = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{H^2}$ und spez. el. Widerstand ρ in Abhängigkeit von der Anlasszeit u.d. Anlasstemp.



Koeffizient $B = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{H^2}$ als Funktion der Anlasszeit und der Anlasstemperatur

Abb. 27



Koeffizient $B = \frac{\Delta N}{N} \cdot \frac{1}{H^2}$ als Funktion der Anlasszeit und der Anlasstemperatur

A 06 23 23

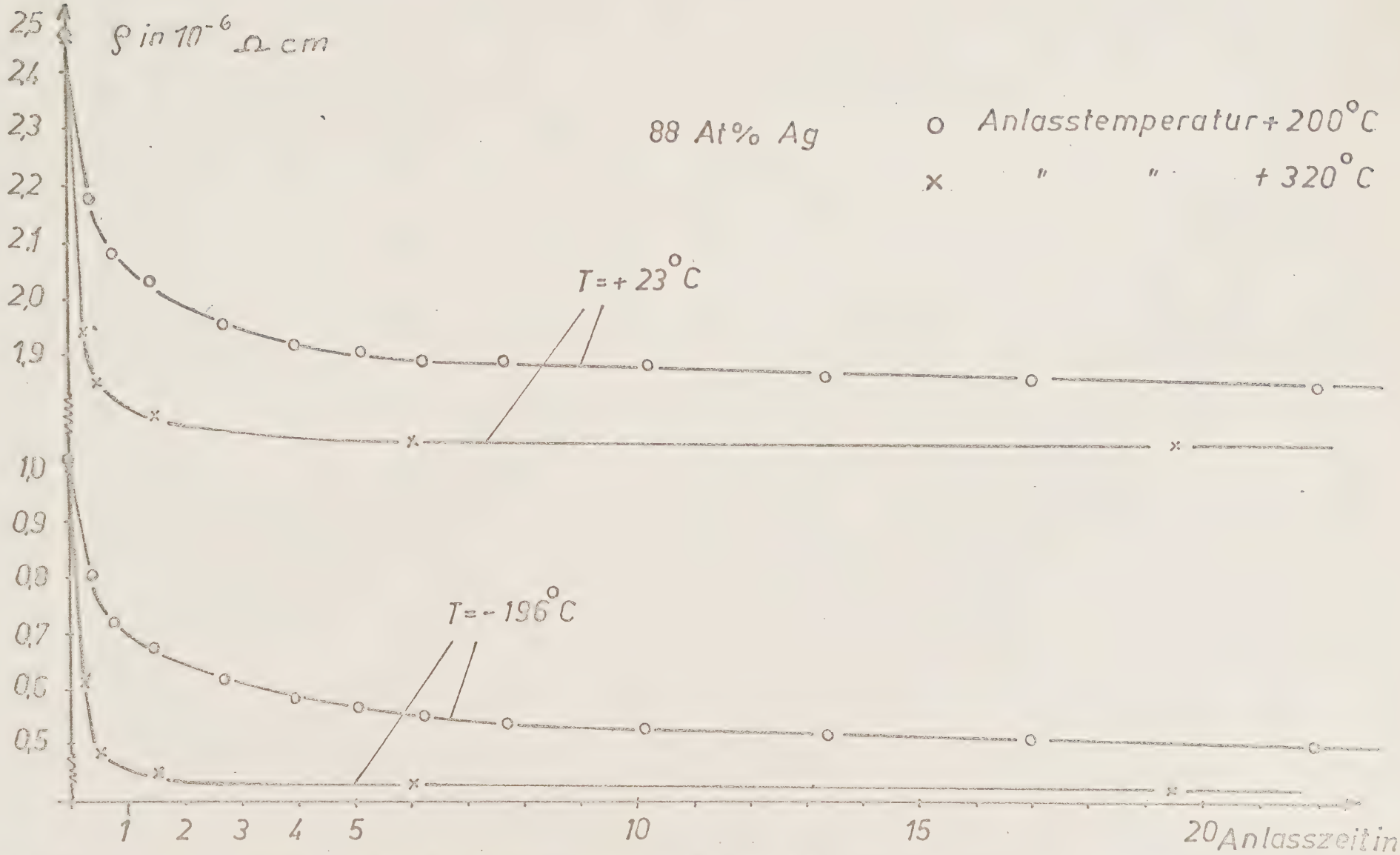
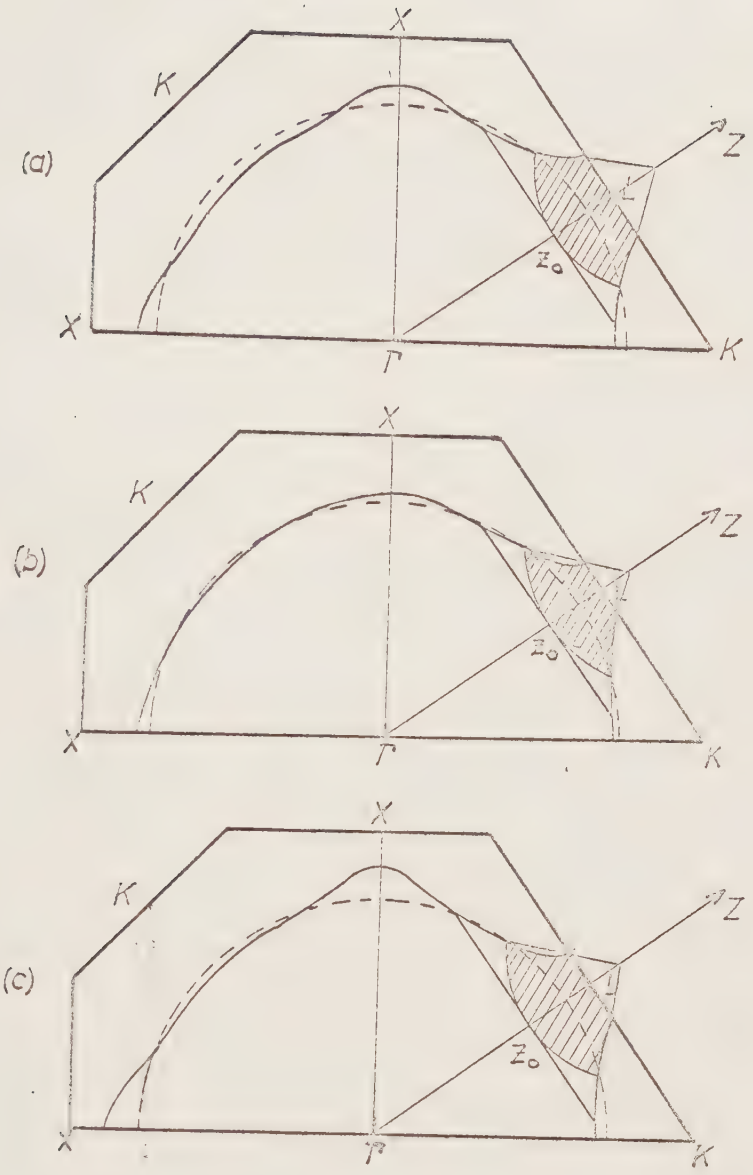


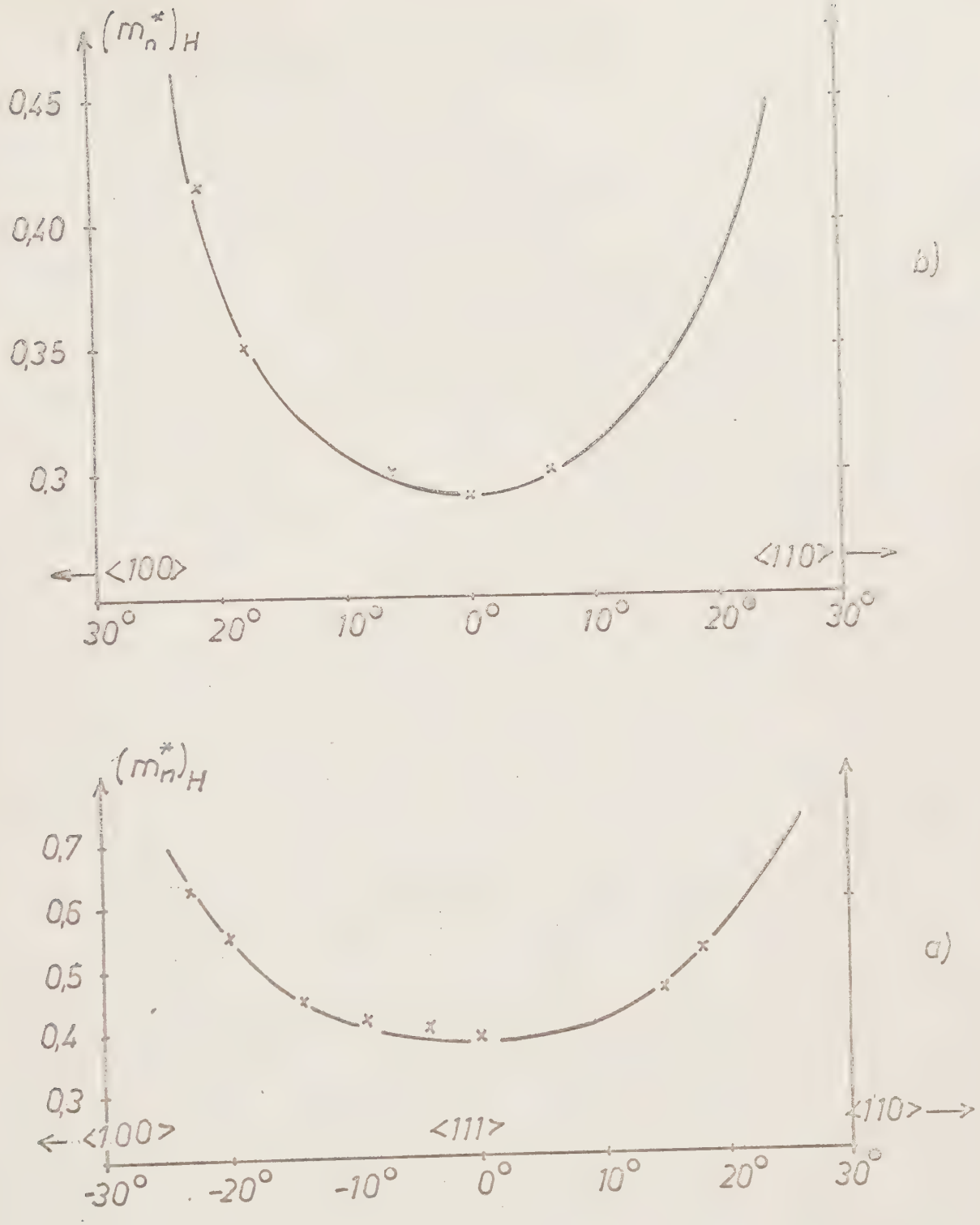
Abb. 29

Spezifischer elektr. Widerstand als Funktion der Anlasszeit und der Anlasstemperatur



Querschnitt durch die Fermiflächen für (a) Kupfer, (b) Silber (c) Gold. Die linke Seite ist ein (100) Schnitt; die rechte Seite ist ein (110) Schnitt. ---- freie Elektronen

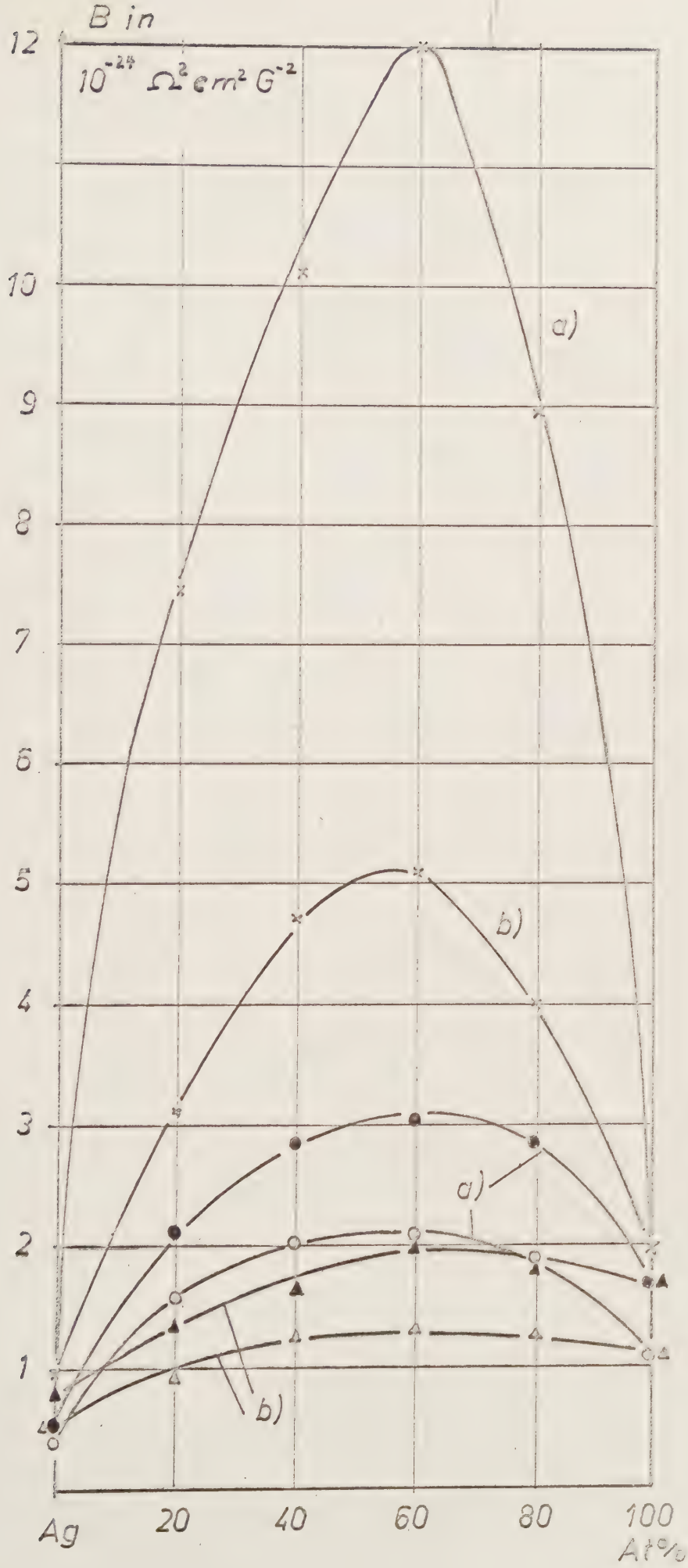
Abb. 30



Abhängigkeit der effektiven Masse $(m_n^*)_H$ von der Magnetfeldrichtung (nach Joseph u. Thorsen[28])

a) Silber b) Gold

Abb. 31



Magnetische Widerstandsänderung $\bar{B} = \frac{\Delta R}{R} \cdot \left(\frac{S}{H}\right)^2$ im System Ag–Au

a) $T = -196^\circ C$ b) $T = +24^\circ C$ × gemessen

●, ▲ berechnet mit $d = \frac{1}{6}$

○, △ berechnet mit $d = \frac{1}{4}$

Abb. 32

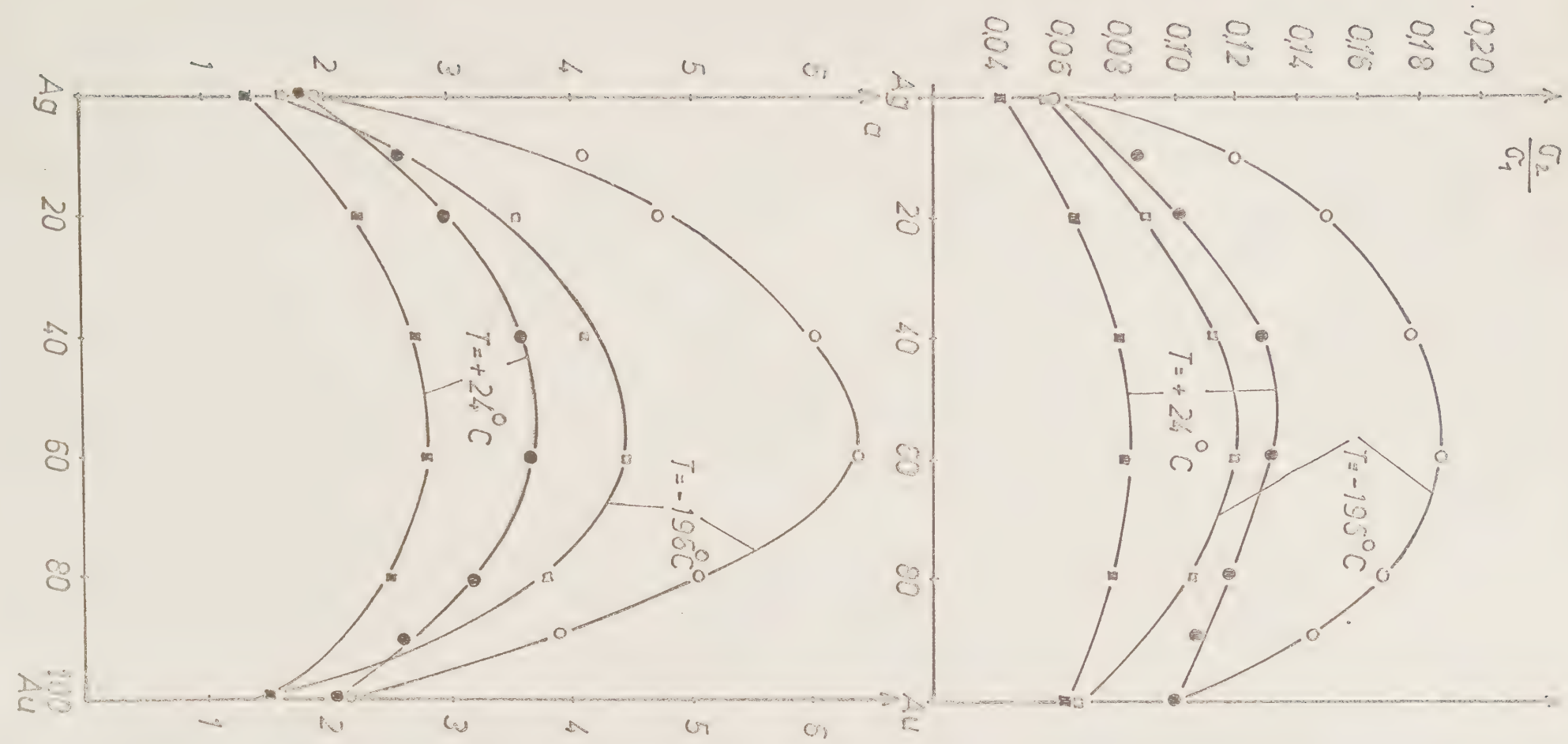


Abb. 33

Verhältnis $\frac{\tau_n}{\tau_B}$ der Streuzeiten im System Ag–Au um Übereinstimmung der berechneten Werte von $\bar{B}$ mit den gemessenen zu erzielen

o, ○ Modell 1

Verhähltnis $\frac{\sigma_3}{\sigma_1}$ der Leitfähigkeiten im System Ag–Au im anisotropen Modell

□, ■ Modell 2

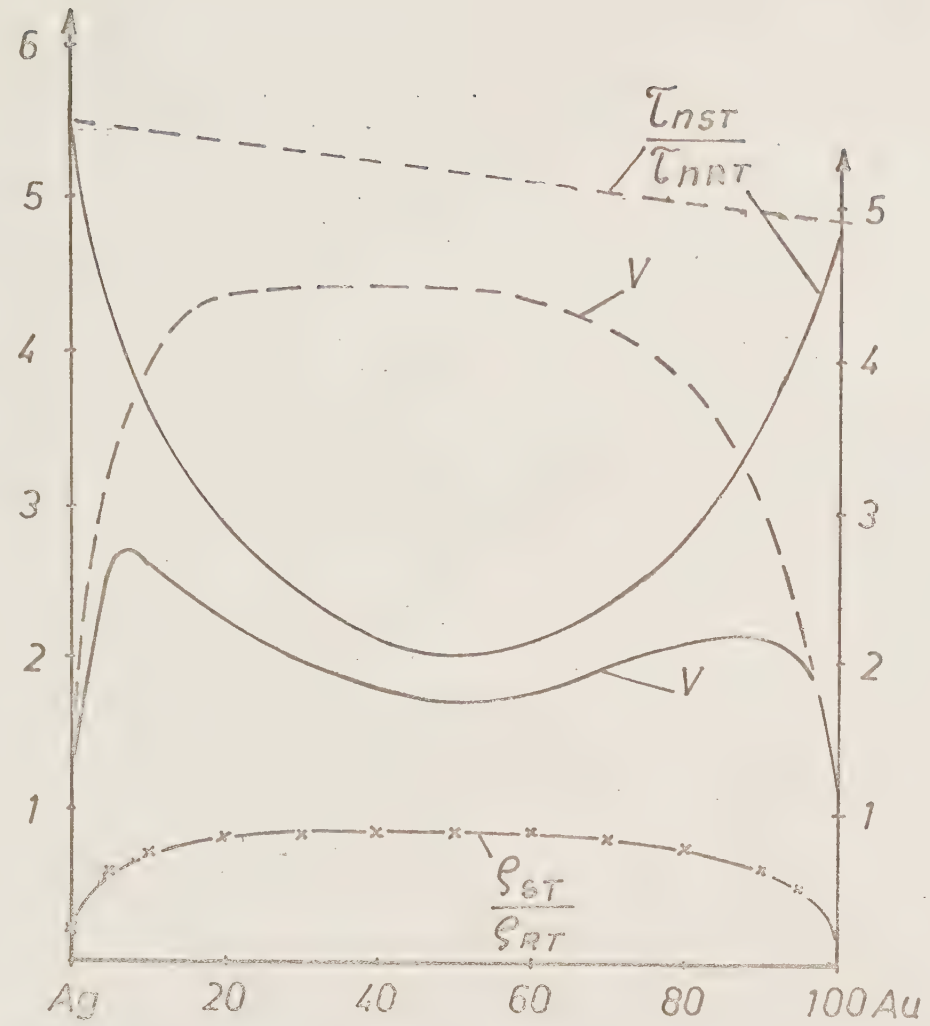
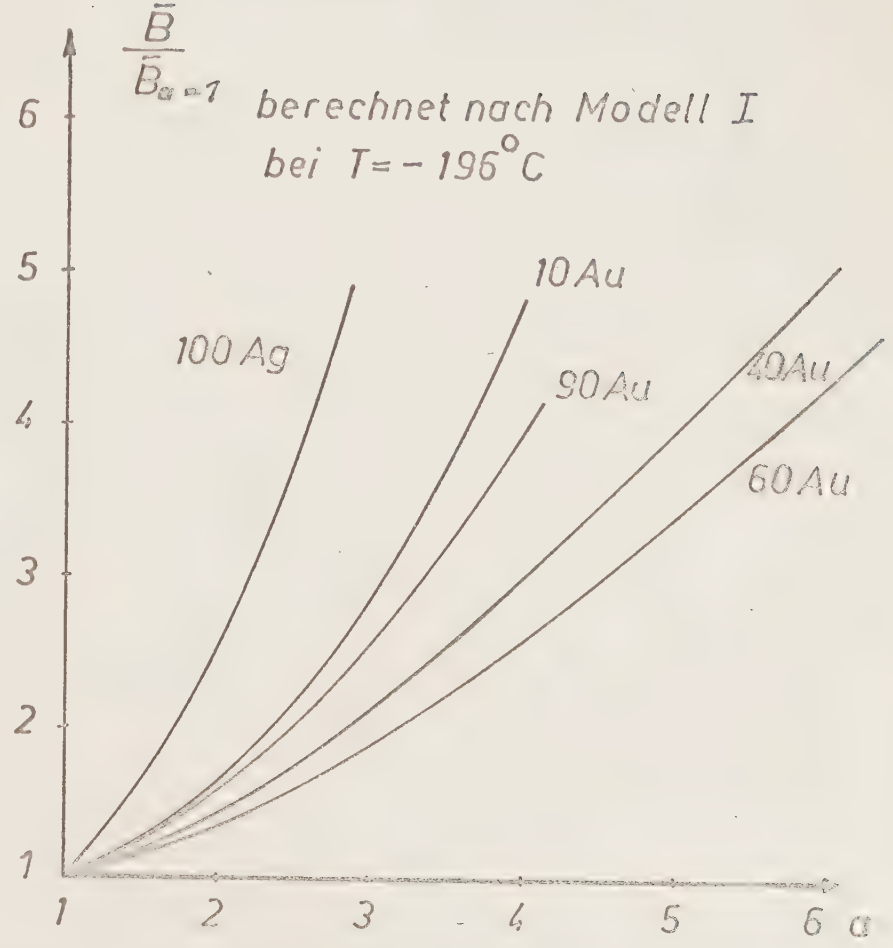


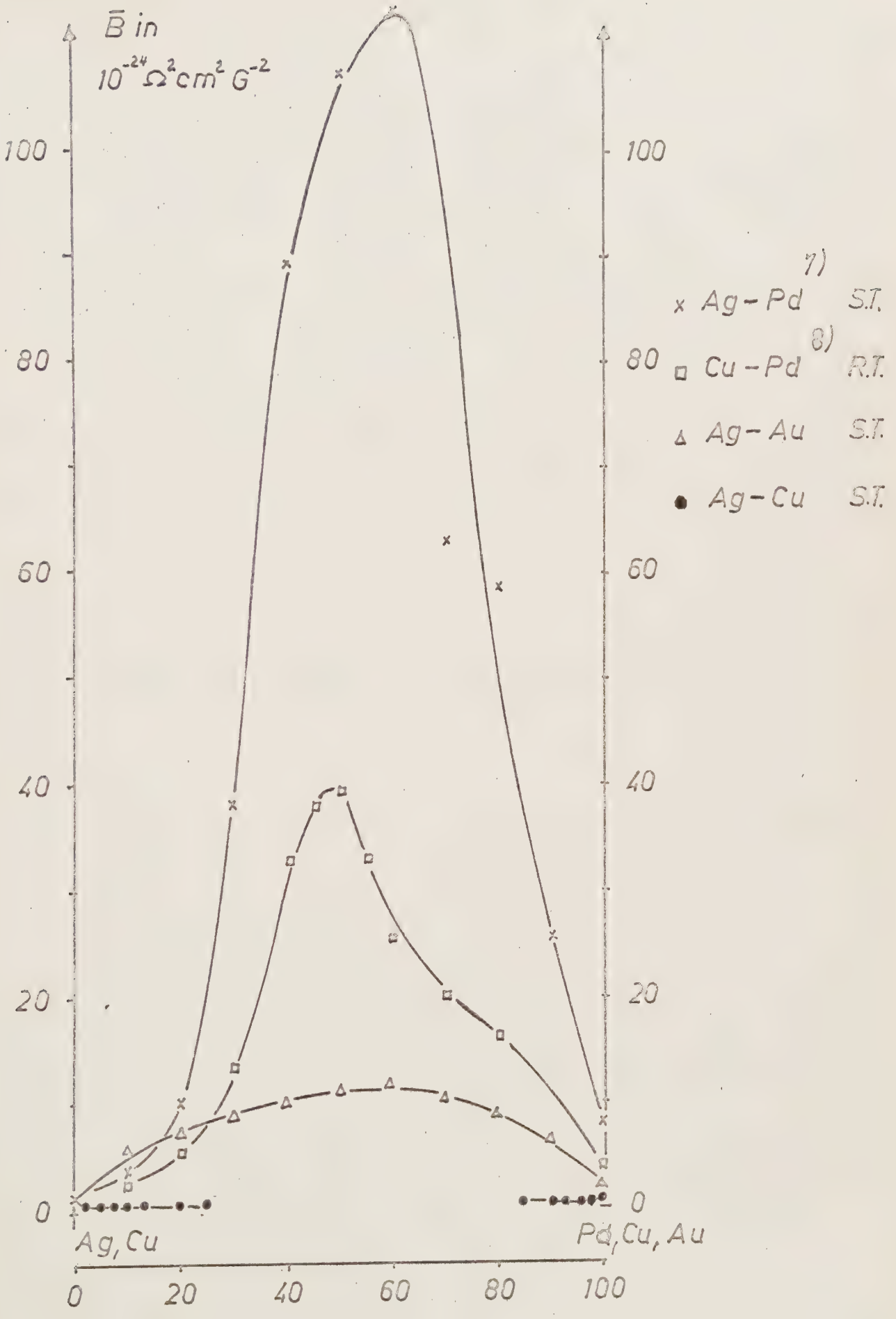
Abb. 34

a) Verhältnisse $\frac{\rho_{ST}}{\rho_{RT}}$ und $\frac{\tau_{nST}}{\tau_{nRT}}$ sowie

$$V = \frac{\rho_{ST}}{\rho_{RT}} \cdot \frac{\tau_{nST}}{\tau_{nRT}} = \frac{a_{ST}}{a_{nT}}$$

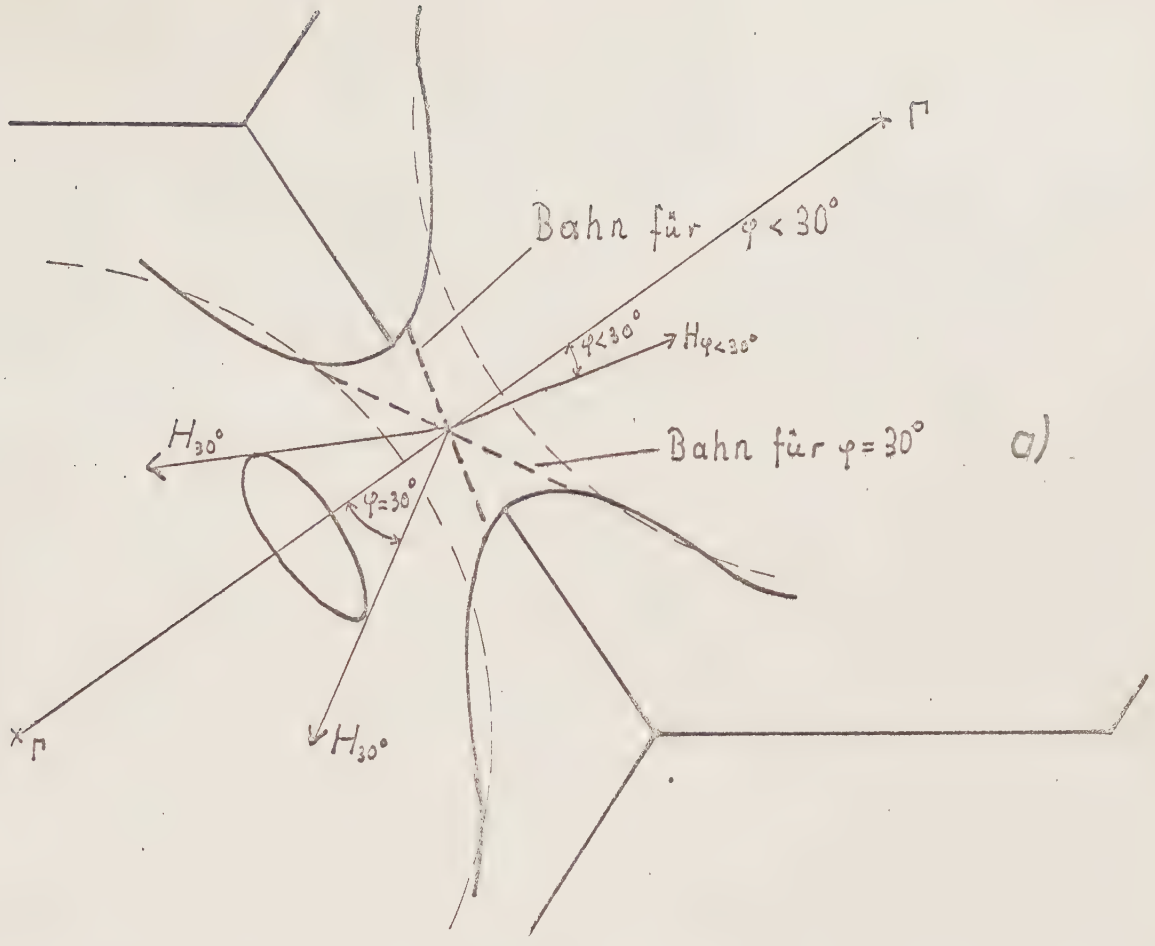


b) Abhängigkeit des berechneten Koeffizienten $\bar{B}$ vom Verhältniss $a = \frac{\tau_n}{\tau_a}$

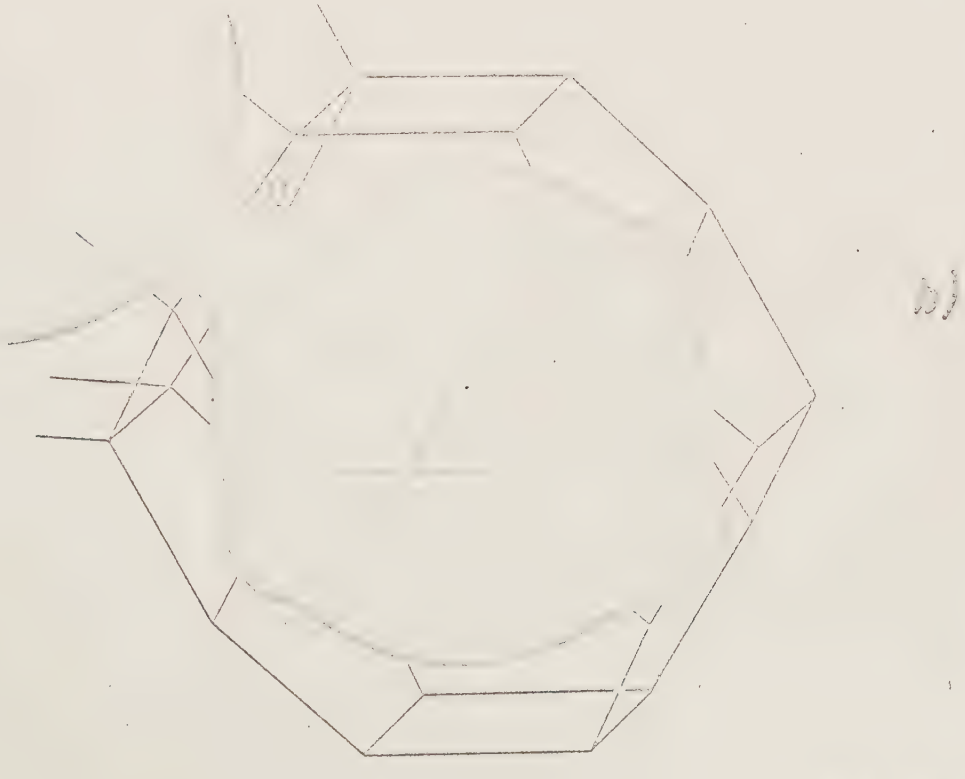


Verlauf der Konstanten $\bar{B}$ in den bisher untersuchten Legierungssystemen

Abb. 35

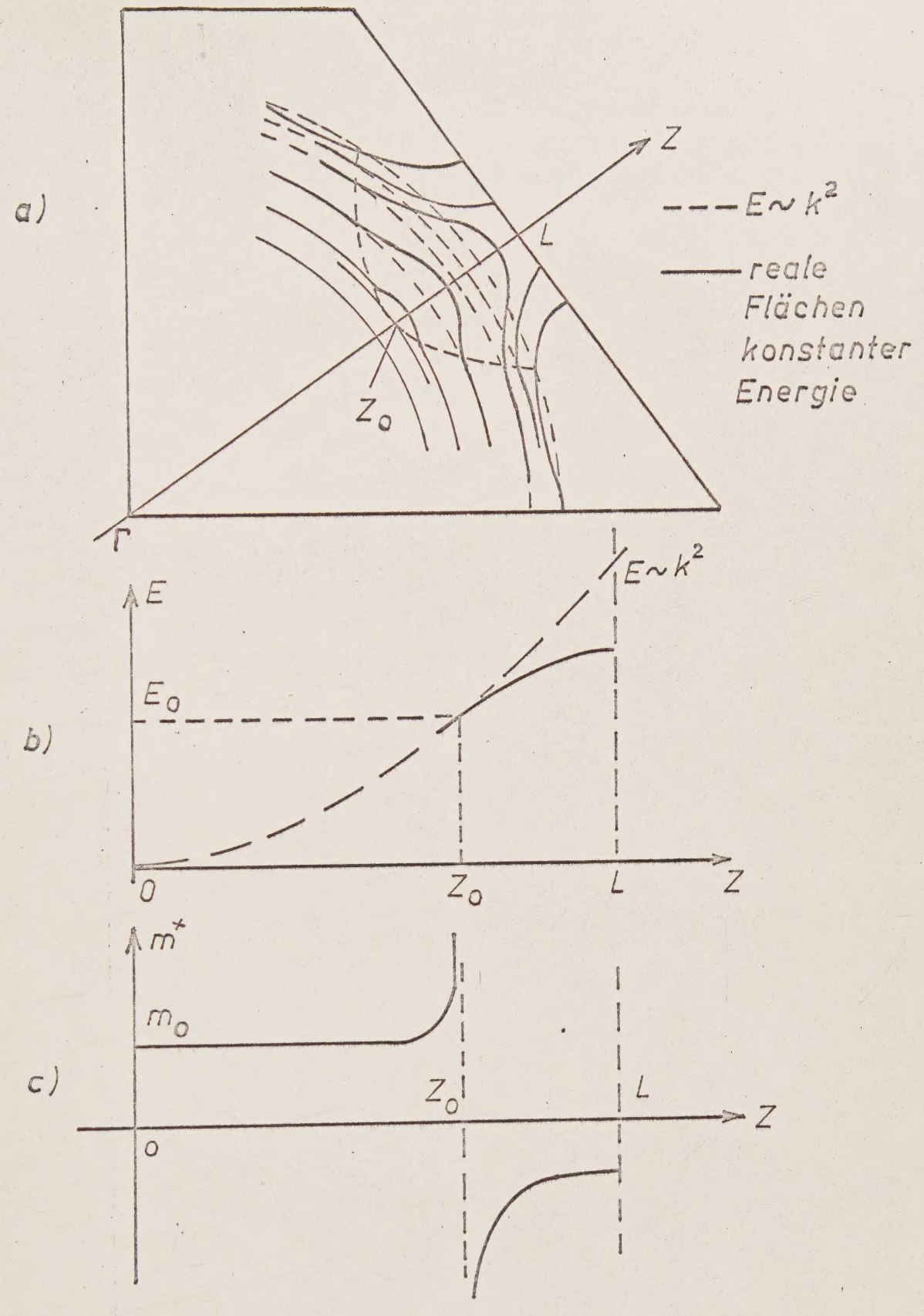


Elektronenbahnen am Hals der Fermifläche von Kupfer



Fermifläche von Kupfer

Abb. 35a u. b



a) Schnitt durch die 1. Brillouinzone eines Edelmetalls mit Flächen konstanter Energie (schematisch)

b) E(k) – Kurve in z – Richtung

c) effektive Masse $m^* \sim \left(\frac{\partial^2 E}{\partial z^2}\right)^{-1}$

Abb. 37